Ausgegeben am 25 November 1950

BAND 119 OKTOBER 1950 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

JAN 12 '51

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Cincinnati USA

Fischer, M. H. u. W. J. Suer, Der kolloide Aufbau der lebenden Substanz. 1. Teil (mit 7 Abb.) 1

Kordes, E. (Jena), F. Günther (Freiberg/Sa.), L. Büchs (Jena) u. W. Göltner (Jena), Optische und röntgenographische Untersuchungen an der vollsynthetischen Perlon-Faser (mit 11 Abb.) 23

Altenburg, K. (Leipzig), Die Möglichkeiten der Konstitutionsbestimmung organischer Flüssigkeiten aus physikalischen Eigenschaften, insbesondere den Kohäsionskräften. (Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten: Teil III) 38

Aus dem Forschungslaborat. der Deutschen Azetatkunstseiden A. G. „Rhodiaseta", Freiburg/Br.

Sippel, A., Zur Frage der Zellulosemodifikationen (mit 4 Abb.) 42

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/L.

Broens, O. u. F. H. Müller, Zum Zusammenhang von dielektrischer und mechanischer Dispersion 45

Tagungsberichte

Beyer, E. (Göttingen), Chromatographische Trennverfahren. Teilbericht über die 49. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie vom 18. — 21. Mai 1950 in Marburg/L. . . . 46

Hauser, E. A. (Cambridge, Mass.), 24. Nationales Kolloid-Symposium der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft, St. Louis, Miss., USA., 15. — 17. Juni 1950 49

Bücherbesprechungen 55

Referate

I. Grenzschichtforschung 57
III. Kolloidforschung 58
IV. Methoden, Apparate, Analyse 59
VII. Technische Kolloidforschung 61

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die nächsten Hefte der „**Kolloid-Zeitschrift**“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster/Holst.), Zur Kapillarität der Atomkerne.

Engel, W. und L. Holzapfel (Berlin-Dahlem), Modellversuch zum Silikoseproblem (Organische Kieselsäureverbindungen, XVIII. Mitteilung).

Fischer, M. H. und W. Suer (Cincinnati, USA.), Der kolloide Aufbau der lebenden Substanz (Fortsetzung).

Glemser, O. und G. Lutz (Aachen), Über die Veränderung von Molybdäntrioxyd im Elektronenmikroskop und das Auftreten niederer Molybdänoxyde.

Hosemann, R. (Treysa), Größenstatistik der parakristallinen Bereiche in festen hochmolekularen Stoffen bei kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung.

Hüttig, G. F. und O. Theimer (Graz), Zur Theorie der Adsorption I. Ein Vermittlungsvorschlag zwischen der Adsorptions-Isotherme von Brunauer, Emmett und Teller und derjenigen von Hüttig.

—, H. Schreiner und R. Klein (Graz), Zur Theorie der Adsorption II. Die Erscheinungen der realen Adsorption.

Hüttig, G. F., O. Theimer und W. Mehlo (Graz), Zur Theorie der Adsorption III. Die Isothermen des Systems $BaSO_4/H_2O$ und deren Auswertung.

Lauer, K. und O. Pauer (Alexandria), Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 12. Mitteilung: Zur Kenntnis der Xanthogenierung.

—, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 13. Mittlg.: Die Xanthogenierung abgebauter Zellulosen.

Müller, F. H. (Marburg/L.), Bericht über die Kunststofftagung 1950 (16. – 20. 10. 1950), München.

—, Bericht über die Tagung der Physikalischen Gesellschaft in Bad Nauheim, 11. – 15. 10. 1950.

Pearce-Repenning, D. (Darmstadt), Bericht über die 2. Hauptversammlung des Vereins für Gerbereichemie und -technik vom 14. – 16. Sept. 1950 in Regensburg.

Srivastava, A. M. (Allahabad), Schallfortpflanzung in gelatinösen Substanzen.

—, Ultraschall-Untersuchung der Elastischen Konstanten von Eisensilikat-Gelen.

Theimer, O. (Graz), Zur Theorie der Adsorption IV. Kritische Darstellung der neueren Adsorptionstheorien.

Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller (Buenos Aires), Eine Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols.

Waeser, B. (Kollmar/Holst.), Mischen, Rühren, Homogenisieren und Emulgieren (Patentbericht).

Wicke, G. (Marburg/Lahn), Die elektronenoptische Darstellung von Zellmembranen der Sojabohne.

Zahn, H. (Heidelberg), Über die Reaktion von 1,3-Difluor-4,6-dinitrobenzol mit Faserproteinen und Aminosäuren. 1. Mittlg.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14**, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen**, Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. J. Reitstötter, Berlin-Dahlem, Thielallee 69/73.**

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. **Abbildungen** müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die Beschriftungen mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der Formeln zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben uud Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee ist sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Die Herausgeber bitten die Herren Autoren, den Text bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist, in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. Abbildungen müssen Legenden haben.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen, bisher unveröffentlicht sein und darf, auch mit geändertem Text innerhalb eines Jahres nicht auch andernorts eingereicht werden.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10 Proz. der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen auch im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. —

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Proz. Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Tel. 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt-a.-M.-West**, Georg-Speyer-Str. 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 119 Oktober 1950 Heft 1

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Cincinnati USA.

Der kolloide Aufbau der lebenden Substanz*)

Von M. H. Fischer und W. J. Suer.

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Mai 1950)

I. Biologische Einleitung

Für die analytische Betrachtung der lebenden Substanz (des Protoplasmas) sind drei verschiedene Wege eingeschlagen worden: Schwann und Schleiden beschritten den der anatomischen Betrachtungsweise mit der Begründung, alle lebenden Gewebe bestünden aus Zellen. Die physiologischen Chemiker, mit Liebig angefangen, teilten das Protoplasma in 5 Stoffklassen: Wasser, Proteine, Salze, Fett und Kohlehydrate. Eine dritte Gruppe, die Physikochemiker, behaupten, daß gar nicht die Frage nach der Zusammensetzung, sondern erst die Frage nach der räumlichen Anordnung uns die beste Antwort geben könnte.

Die erste Betrachtungsweise, die anatomische, genügt deshalb nicht, weil sie die Rolle vernachlässigt, die die Interzellularsubstanzen beim Gesamtverhalten eines Gewebes spielen (sei es im festen Knochen- oder Knorpelgewebe, im Blut oder in der Lymphflüssigkeit). Ebensowenig befriedigt uns die zweite Anschauung; denn beim Wiedermischen der fünf Grundbestandteile entsteht ein System, dessen Eigenschaften auch nicht annähernd an die des Protoplasmas erinnern. Die dritte ist hinfällig, weil sie die Zelle nur als ein osmotisches System sieht, als ein Tröpfchen einer verdünnten Lösung, umgeben von einer semipermeablen Membran. Diese Anschauung ist am weitesten verbreitet. Trotzdem erweist sie sich aus zwei Gründen, einem biologischen und einem physikalischen, als unzulänglich: Eine von einer semipermeablen Membran umgebene Zelle würde weder Nahrung aufnehmen noch Stoffwechselprodukte ausscheiden können. Und es ist keine Zelle bekannt, die auch nur annähernd den van't Hoffschen Gesetzen des osmotischen Drucks gehorcht.

Ich habe schon vor vielen Jahren (1) erklärt: Die lebenden Zellen zusammen mit ihrer Interzellularsubstanz sind eine wasserhaltige kolloide Masse. Aber diese kann nicht mit einer Suspension oder mit einer Lösung biochemischer Stoffe in Wasser verglichen werden. Im Gegenteil, sie ist eine „Lösung" von Wasser in diesen Stoffen. Diese Umkehrung zeigt das Protoplasma als ein hydratisiertes System, dessen Wasser an seine Kolloide gebunden ist. Die lebende Substanz ist somit ein „wasserfreies" System, ohne eine Spur des „freien" Wassers, das nach der Vorstellung der Chemiker vom Wesen der Zelle als einer verdünnten Lösung so wichtig wäre. Das Verhalten des Protoplasmas unterliegt nicht einem der Gesetze, die für verdünnte Lösungen gelten.

Eiweiße sind die physiologisch wichtigsten Kolloide beim Aufbau der Zelle. Keine Zelle ist ohne Eiweiß, und ihre bloße Erhaltung erfordert, daß ihr Eiweiß als Haupt„nahrung" zugeführt wird.

In reiner Form ist Eiweiß wenig hydratisierbar. Ein beliebiges Globulin oder Albumin wird erst dann „gelatinös", wenn Alkali oder Säure dazukommt. (Es wird dabei zum Alkali-Proteinat oder zum Säure-Protein.)

Weder Alkali-Proteinat noch Säure-Protein allein entspricht aber der lebenden Substanz, denn diese enthält sowohl Alkali, wie auch Säure. Bei der biochemischen Analyse erscheinen sie beide in der Asche als „Salze".

Die einfachste Beobachtung aber zeigt, daß diese „Salze" im Protoplasma nicht in dieser Salzform vorliegen. Rohes Eiweiß (Pflanzeneiweiß, Fleisch, Fisch, Ei) schmeckt nicht salzig. Selbst der Tabak muß erst „geraucht" werden, damit er salzige Asche ergibt. Das Verfahren gleicht dem, das der Biochemiker als „Veraschung" bezeichnet. Bei der Veraschung verbrennt er die organische Substanz seines Untersuchungsgutes,

*) Übersetzt von F. Jäger und R. Jäger (Bad Homburg v. d. H.).

und er macht damit die beiden anorganischen Reste, die ursprünglich an das Eiweiß gebunden waren, frei. Nun erst können aus Säure und Basen die Salze entstehen, die er in der Asche findet. Man muß deshalb sagen: Protoplasma ist nicht „Eiweiß + Salz", sondern es ist eine Dreiheit: „Base-Protein-Säure".

Basen-Proteinate und proteinsaure Salze lassen sich leicht herstellen (2). Der Chemiker sagt, daß er sein Protein „in Lösung" bringt, indem er es mit Alkali oder mit Säure behandelt. Er meint damit, daß er auf diese Weise Eiweiß-Derivate erhält, die höher hydratisierbar und leichter mit Wasser mischbar sind. (Er macht sie „löslich".)

Wie stellt man solche „Basen-Eiweiß-Säure"-Dreiheiten her? Die Antwort ist einfach, wenn man sich an die Regeln hält, die sich aus dem Verhalten der Eiweißkörper ergeben und nicht an die der Physikochemiker.

Fügt man zu einem Alkali-Proteinat eine Säure, so fällt gewöhnlich ein Protein aus, ebenso auch umgekehrt. Beide, Säure und Base, können an ein Eiweiß gebunden werden, wenn die Reaktion in Abwesenheit von „freiem" Wasser durchgeführt wird.

Die gewöhnlichen weichen natürlichen Gewebe enthalten nicht mehr als 80% Wasser. Aber selbst dieser hohe Anteil ist nicht „freies Wasser", wie das die Physikochemiker behaupten, sondern „gebundenes Wasser". Normale lebende Substanz ist ein „wasserfreies" System und (wenn sie flüssig ist) vergleichbar solchen „Anhydriden", wie konzentrierte Schwefelsäure oder Eisessig oder (wenn sie fest ist) vergleichbar den Alaunen, die ihr Wasser oft in beträchtlichen Anteilen als „Kristallwasser" enthalten.

II. Die Herstellung von Systemen: „Base-Eiweiß-Säure" (3)

Gibt man zu einem Eiweiß ein Hydroxyd oder eine Säure, so erhält man im einen Falle ein Basen-Proteinat, im anderen Falle ein Säure-Protein. Um aber diese Reaktionen wirklich vollständig ablaufen zu lassen, muß man sie in Abwesenheit von „freiem" Wasser durchführen. Diese Forderung muß man auch dann erfüllen, wenn man nach Bindung der Base an das Protein auch noch die Säure daran binden will oder wenn man umgekehrt nach Bindung der Säure auch noch die Bindung der Base braucht, wenn sie also im Endprodukt beide erscheinen sollen.

Gewöhnlich geht Na-Kaseinat bei Zugabe einer Säure und ebenso Kasein-Chlorid bei Zugabe einer Base in seine wasserfreie Form über. (Die zugegebene Säure oder Base reagiert dabei mit dem Alkali bzw. mit der Säure im Kasein. Das Kasein wird frei und fällt aus). Läßt man die gleiche Reaktion in einem System vor sich gehen, das alles vorhandene Wasser gebunden enthält (nämlich als Hydrat-Wasser), — gibt man beispielsweise Salzsäure zu Na-Kaseinat — dann verdrängt die zugefügte Säure nicht das im Eiweiß vorhandene Alkali, sondern die zugegebene Säure wird ebenfalls am Eiweiß gebunden, so daß nun beide — Alkali und Säure — am Eiweißmolekül hängen. (Unter praktischen Bedingungen bedeutet das für Kasein einen Wassergehalt von weniger als 80%.) Diese 80% (nicht freien, sondern in Hydratform gebundenen Wassers) stimmen gut überein mit den Wassergehalten der natürlichen Gewebe. Blut z. B. enthält nur etwa 80% Wasser, Herzmuskel 79%, Skelettmuskel 75%, Hirn 74%, Haut 72%, Leber 68% und Knochen 62% (4).

1. Experimente mit Kasein

A in Abb. 1 zeigt den Punkt an, bei dem eine Säure nicht mehr die Base aus einem Alkali-Proteinat verdrängen kann, vorausgesetzt, daß die Mischung wasserfrei ist. Gefäß O enthält eine Mischung von reinem Na-Kaseinat mit Wasser, hergestellt, indem man zu 50 g hochgereinigtem Kasein 20 ccm Wasser und 80 ccm $^1/_2$ n NaOH (das Neutralisationsäquivalent) zufügt. Das Produkt ist ein durchsichtiges Gel. Die folgenden Gefäße enthalten eine gleiche Mischung, der aber noch HCl in solchen Mengen zugesetzt ist, daß die letzte Mischung (Gefäß 10) gerade so viel HCl enthält, wie zur völligen Neutralisation der ursprünglich im Kasein enthaltenen Base nötig ist. Die dazwischenstehenden Gefäße enthalten steigende Mengen (in Stufen von 10%) der Säure. Man sieht, daß mehr als 70%, aber nicht über 80% Säure zugegeben werden müssen, bevor man eine Veränderung im Gel wahrnehmen kann*).

B zeigt, daß nur in Abwesenheit freien Wassers sich die zugefügte Säure mit dem Eiweiß verbindet. In Gegenwart von freiem Wasser bildet sie dagegen Salze mit dem Alkali.

*) (Wer die Versuche nacharbeiten will, muß sich vergegenwärtigen, daß die Kolloidreaktionen Zeit brauchen. Es dauert etwa 24 Stunden, bis Säure oder Alkali am Kasein gebunden ist und das System ein Gleichgewicht seiner Wasserbindung erreicht hat. Das gilt auch, wenn man ein Basen-Kaseinat mit Säure behandelt. Das muß allmählich und nach und nach geschehen, damit eine schnelle und gleichmäßige Mischung erfolgt.)

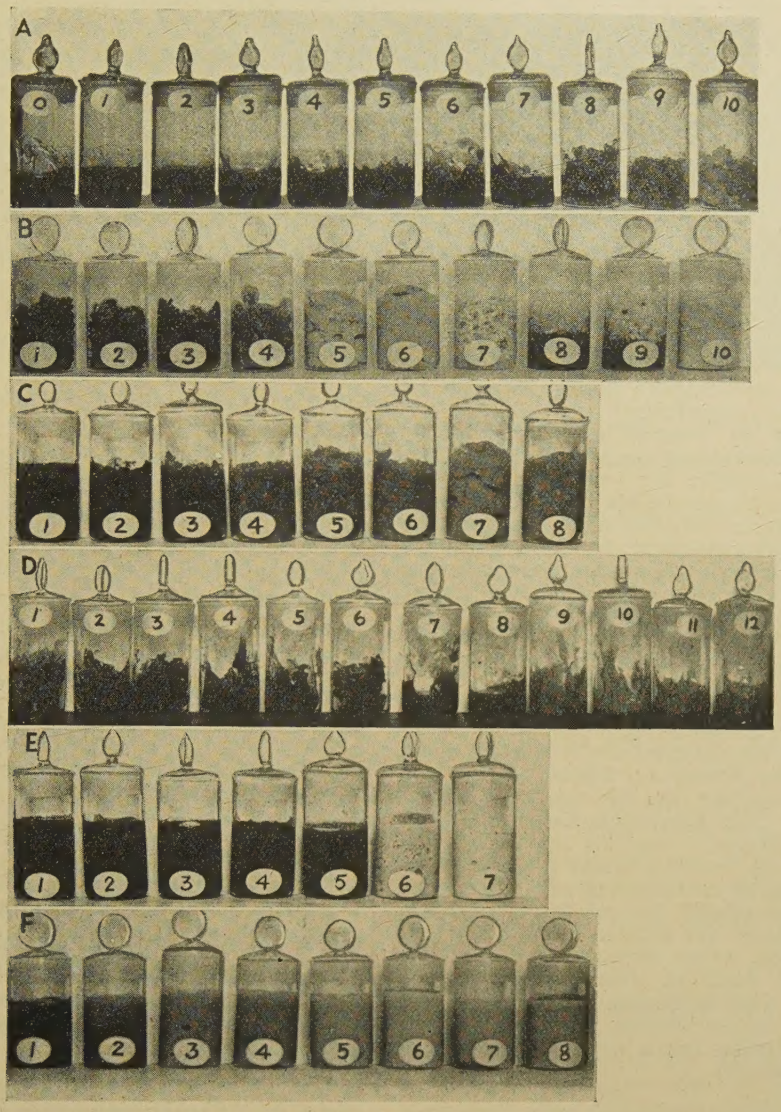


Abb. 1

A. Standard Na-Kaseinat, dem steigende Mengen Salzsäure zugefügt wurden bis zur völligen Neutralisation der Base

B. Standard K-Kaseinat, dem steigende Mengen Wasser zugefügt wurden und dann Salzsäure bis zur völligen Neutralisation. Kasein ist deutlich ausgefallen nur in den Gefäßen 8, 9 und 10

C. Standard K-Kaseinat, dem chemische Äquivalente verschiedener Säuren zugefügt worden sind (in folgender Reihenfolge: Phosphor-, Zitronen-, Essig-, Milch-, Salz-, Weinstein-, Bromwasserstoff- und Schwefelsäure)

D. Standard Na-Kaseinat, dem chemische Äquivalente verschiedener Fettsäuren (von Ameisensäure bis Stearinsäure) zugefügt wurden

E. Eine Reihe verschiedener Basen-Kaseinate, denen chemische Äquivalente von Phosphorsäure zugefügt worden waren

F. Eine Reihe verschiedener Säure-Kaseinate (in folgender Reihenfolge: Phosphat, Zitrat, Azetat, Laktat, Chlorid, Tartrat, Bromid und Sulfat), denen chemische Äquivalente von Kaliumhydroxyd zugefügt worden waren

Gefäß 1 enthält Kalium-Kaseinat (50 g Kasein, 80 ccm $^1/_2$ n KOH), dem starke Salzsäure zugefügt wurde bis zur Neutralisation der gebundenen Base. Das Gel ist nicht äußerlich sichtbar verändert. Die übrigen Gefäße enthalten das gleiche Kaliumkaseinat (mit seinen 80 ccm Wasser), aber vor der Zugabe der nötigen Säure wurden steigende Mengen Wasser (in Stufen von 40 ccm) zugegeben. Im Gefäß 5 verbindet sich die Säure nicht mehr mit dem Eiweiß, sondern mit dem Kalium des K-Kaseinats. Mit anderen Worten: wenn zur ursprünglichen Menge K-Kaseinat 240 ccm Wasser gegeben wurden. Prozentual ist das eine Zunahme von 60% Wasser in Gefäß 1 zu 83% in Gefäß 5. Über diesen Punkt hinaus bewirkt die Säure mehr und mehr eine Neutralisation des im Kaseinat gebundenen Alkalis, und das führt zum Ausfallen des neutralen Kaseins und zur Dehydration des ganzen Systems.

(Es verdient, beachtet zu werden, daß dieser Punkt schon deutlich über dem Durchschnittswert der Wassergehalte aller festen tierischen Gewebe liegt.)

Im Gefäß 10, das 440 ccm Wasser enthält, ist die Abscheidung des neutralen Kaseins vollständig.

C zeigt, daß jede Säure ebenso auf das Alkali-Kaseinat wirkt wie Salzsäure. Die Gefäße 1—8 enthalten gleiche Mengen K-Kaseinat (hergestellt durch Zugabe von 200 ccm $^1/_5$ n KOH zu 50 g Kasein). In die folgenden Gefäße wurde starke Phosphor-, Zitronen-, Essig-, Milch-, Salz-, Weinstein-, Bromwasserstoff- und Schwefelsäure in der genannten Reihenfolge gegeben, in einer Menge, die zur Neutralisation des Kaliums nötig ist. Die Inhalte der verschiedenen Gefäße unterscheiden sich nicht, es sei denn, daß man sagen könnte, der Inhalt des 1. Gefäßes zeige die größte Homogenität und der des letzten sei am wenigsten flüssig. Nirgends ist neutrales Kasein „ausgefallen".

D entspricht im wesentlichen C. Die Reihe zeigt, daß bei Einwirkung der verschiedenen Glieder der Essigsäurereihe der Fettsäuren auf Standard Na-Kasein (hergestellt wie in A), Gele erhalten werden, deren physikalische Struktur und deren Transparenz praktisch den in C gezeigten gleicht. Den Gefäßen 1—12 wurden in äquivalenten Mengen folgende Säuren zugefügt: Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Kapron-, Kapryl-, Kaprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Im Gefäß 10—12 wurden die Reaktionsgemische erwärmt.

E zeigt die Wirkung einer gegebenen Säure (Phosphorsäure) zu einer Reihe verschiedener Basen-Kaseinate. (Alle Kaseinate wurden hergestellt durch Mischen von 50 g Kasein und 200 ccm Wasser und der Menge einer Base, die für eine $^1/_5$ n Lösung nötig ist.) Die Gele Ammonium-Kasein-Phosphat, Kalium-Kasein-Phosphat usw. bis zum Na, Li und Mg (Gefäße 1—5) bedürfen keiner Erklärung. Dagegen bedürfen einer Erklärung die Gele: Ca-Kasein-Phosphat (Gefäß 6) und Pb-Kasein-Phosphat; denn während alle anderen ihr Wasser weiter gebunden hielten, waren diese weniger klar. Wir deuten dies als Ausdruck einer Aggregation von Proteinteilchen und als Beweis ihrer verminderten Fähigkeit zur Wasserbindung. Bei den entsprechenden Metallseifen haben wir eine Parallele zu diesem Verhalten. (5)

Die Alkali- und Säuremengen, die den beschriebenen Reaktionsgemischen (die nicht über 80% Wasser enthielten) zugegeben wurden, entsprechen einem „Salzgehalt" von durchschnittlich 1,5%. Auch dies ist ein „physiologischer" Wert; denn er deckt sich mit dem normalen Salzgehalt aller frischen Gewebe oder Körperflüssigkeiten. Der Aschegehalt von Milz z. B. ist: 1,5%, Hirn 1,41%, Lunge 1,16%, Verdauungskanal 1,07%, Herzmuskel 1,06%, Blut 0,85%, Niere 0,8% und Haut 0,7% (6).

Ein Proteinhydrat, das mit Alkali bis zur völligen Ausnutzung seines Alkalibindevermögens neutralisiert wurde, zeigte keine sichtbare Veränderung, wenn ihm eine Säuremenge zugegeben wurde, die nicht mehr als 70% der zur Neutralisation des Alkali erforderlichen Menge ausmachte. Alkali ist dann im Überschuß vorhanden. Auch das ist von biologischer Bedeutung. Es entspricht dem Verhältnis der Gesamtbasen zu den Gesamtsäuren, das man in den „Salzen" findet, die man bei der Analyse der Aschen von Milch, Blutplasma oder irgendeinem festen Gewebe erhält. Setzt man die Gesamtbase als Einheit, so macht die Gesamtsäure der Milch nur 90% aus (einschließlich des P und S des Proteins und der Lipoide) (7). Für das Gesamtblut liegt der Wert bei 58% (8), für den Muskel bei 78% (9).

Da die Eiweiße im wesentlichen Aminosäureverbindungen sind, ist es natürlich, daß sie Basen zu binden vermögen. Aber sie sind amphoter und binden auch Säuren, wenn auch das Säurebindungsvermögen geringer ist (um etwa 30%). Die Bindung der Säuren an Eiweiße erfordert mehr Zeit als die Alkalibindung.

Wir wüßten gern, ob Säure-Kaseine (in Abwesenheit von freiem Wasser) sich mit Alkalien in der Weise verbinden, daß die oben beschriebenen Dreiheiten: „Base-Protein-Säure" entstehen. Die Reihe F beweist, daß sie das tun, obwohl die entstandenen Gele nicht so homogen sind, als wenn die Reaktion in umgekehrter Richtung ausgeführt wird. In diesen Gefäßen werden die Säure-Kaseine in folgender Reihenfolge hergestellt:

Kasein-Phosphat, -Zitrat, -Azetat, -Laktat, -Chlorid, -Tartrat, -Bromid und -Sulfat, durch Zugabe von 200 ccm 2,25 n Säure zu 50 g Kasein. (Die Menge entspricht nur $^2/_5$ der Säuremenge, die zur Neutralisation der Base nötig wäre, wenn die Basen-Kaseinate als Ausgangsmaterial benutzt worden wären. Sie ist absichtlich niedrig gehalten, damit nicht das Säurebindungsvermögen des Kaseins überschritten wird.) Die Gefäße zeigen keine Ausfällung des Kaseins nach Zufügen von trockenem KOH zu den Säure-Kaseinen (in Mengen, die zur Neutralisation der Säure genügen würden.)

2. Experimente mit Fibrin

Was für Kasein ausgeführt wurde, gilt auch für Fibrin (10). „Reines" Fibrin bindet wenig Wasser (seine Quellungskapazität ist niedrig). Die Fähigkeit, Wasser zu binden, nimmt aber stark zu, wenn entweder Säure oder Alkali zugesetzt wird, weil die Säure-Proteine und die Alkali-Proteinate ein großes Wasserbindevermögen haben (11). Keine dieser Verbindungen kann aber allein als Analogon des Fibrins gelten, wie es in

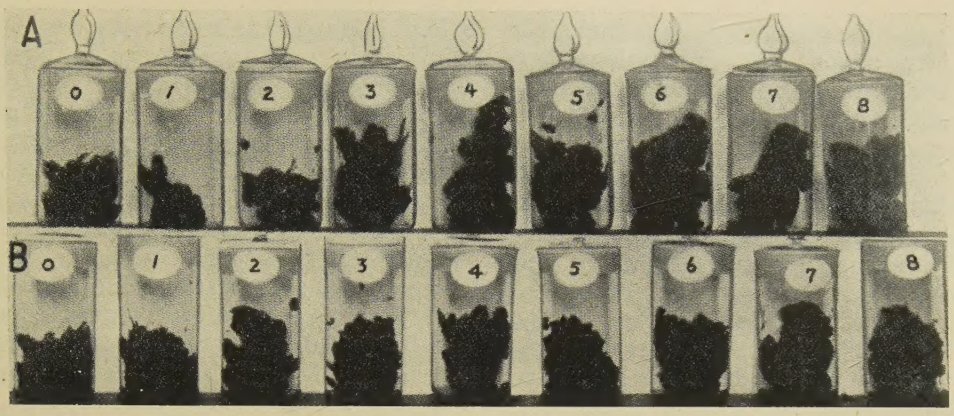


Abb. 2
A zeigt, daß Salzsäure den K-Fibrinat-Gelen mit 75% Wassergehalt (in O dargestellt) zugefügt werden kann ohne sichtbaren Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Gels
B veranschaulicht die gleiche Beobachtung für eine Reihe verschiedener Säuren, die dem Standard K-Fibrinat-Gel, dargestellt in O, zugefügt werden

der Natur existiert; denn in ihm erscheinen beide: Säure und auch Alkali. (In den „Salzen" der Aschen stehen die Säuren zum Alkali annähernd im Verhältnis 0,7:1).

Das „reine" Fibrin des anschließend beschriebenen Versuchs wurde erhalten, indem wir ein handelsübliches Fibrin mit starkem KOH in „Lösung" brachten (in Wirklichkeit in einem Zustand der Hydratation). Nach Filtration wurde das Fibrin im Filtrat wieder ausgefällt durch Neutralisation mit starker Salzsäure. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde es mit 95 proz. Alkohol überschichtet aufbewahrt. Von einer so behandelten Portion trennten wir 126 g Fibrin durch Filtration von der umgebenden Flüssigkeit. Ihm wurden 25 ccm Wasser und 13 ccm 2n KOH zugegeben, um es in Kaliumfibrinat überzuführen. Nach 24 Stunden erhielten wir das klare feste Gel, das Glas 0 von A in Abb. 2 zeigt. Das Gel enthält nicht mehr als 75% Wasser, also nicht mehr als das physiologische Maximum des Gewebes.

Die übrigen Gläser der Reihe A zeigen, daß starke Salzsäure dem K-Fibrinat-Gel zugesetzt werden kann, ohne dessen physikalischen Charakter zu verändern. Die Säure verdrängt nicht die Base aus dem Proteinat, sondern wird vom Protein selber gebunden, wenn, wie hier, kein freies Wasser vorhanden ist. Nicht vor Gefäß 8 kommt es zur Ausfällung des Fibrins. Erst in Glas 8 wird aber die Säuremenge so groß, daß sie 70% der Menge überschreitet, die zur Neutralisation der anwesenden Base nötig wäre. In diesem Falle tritt Bindung der Säure an die Base ein, und es kommt zur Ausfällung des Fibrins in seiner „neutralen" und weniger wasserbindenden Form. (Das Gel wird weiß.)

B zeigt die Darstellung solcher „Dreiheiten" (Base-Protein-Säure) aus verschiedenen Säuren. Das Kontroll-K-Fibrinat-Gel mit 75% Wasser ist wieder unter 0 zu sehen. Die anderen Gläser zeigen die Einwirkung von Säuren in äquivalenten Mengen von 69% der zur vollständigen Neutralisation des Alkalis nötigen Säure. Die Reihenfolge ist: Weinstein-, Bromwasserstoff-, Zitronen-, Essig-, Milch-, Salz-, Phosphor- und Schwefelsäure. Der gelatinöse Charakter des Gels wurde in keiner Weise verändert, außer in den beiden letzten Gläsern. (Um das zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, daß Proteinphosphat und Proteinsulfat unter allen bisher untersuchten Proteinreihen das niedrigste absolute Wasserbindevermögen haben.)

3. Einige allgemeine Bemerkungen

Die Umwandlung der neutralen Proteine in Alkali-Proteinate oder in Säure-Proteine verändert ihre Fähigkeit, Wasser aufzunehmen (zu „quellen"). Mit zunehmender Wasseraufnahme werden sie erweicht oder verflüssigt. Charakteristische Unterschiede ergeben sich, wenn verschiedene Säuren und Basen angewandt werden. Die absoluten Werte für das Wasserbindevermögen sind am höchsten mit Ammonium, K und Na, niedriger mit den Erdmetallen, am niedrigsten mit den Schwermetallen. In der Reihe der Säuren stehen die Eiweißverbindungen mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Milchsäure an der Spitze, die mit verschiedenen organischen Säuren liegen tiefer und die der Phosphorsäure und der Schwefelsäure am tiefsten.

Die lebendige Substanz ist ein Basen-Protein-Säure-Hydrat. Die Basen und Säuren entsprechen in Art und

Menge denen, die die chemischen Analytiker finden. Der sogenannte „physiologische" Wassergehalt, der für die lebendige Substanz charakteristisch ist, erweist sich als abhängig von der Art und den relativen Verhältnissen der verschiedenen Basen und Säuren (den relativen Mengen und Eigenschaften ihrer „Salze").

Dieser „Normal"zustand wird stark verändert, wenn Basen, Säuren oder Salze dem System zugesetzt werden. Diese werden selbst am Eiweiß gebunden oder sie verdrängen andere Reste, die dort gebunden waren. Damit wird das System hydratisiert oder dehydratisiert. Das ist die „pharmakologische" Wirkung der Basen- und Säurereste. Alle Alkalien und Säuren, die einem vorher nicht abgesättigten Eiweiß zugesetzt werden, vermehren seine Wasserbindung (das ist auch der Fall bei allen „normalen" Geweben). Alle Salze dagegen (mit Ausnahme der Salze des Ammonium und möglicherweise auch des Lithium und des Kalium) neigen dazu, Dehydratation zu bewirken. Aber bei der gleichen „osmotischen" Konzentration ist ihre relative Wirksamkeit sehr verschieden, eine Folge ihrer verschiedenen Alkali- oder Säure-Reste.

Die verschiedenen Alkali-Proteinate zeigen auch eine unterschiedliche Mischbarkeit mit Wasser (oder, wie man gewöhnlich sagt, eine unterschiedliche „Löslichkeit" in Wasser). Nur die Leichtmetall-Proteinate mischen sich leicht mit weiterem Wasser, ähnlich wie Eier-Eiweiß oder Blutplasma oder Gewebsaft. Obwohl sie anfangs „neutral" sind, werden die mit Wasser verdünnten Basen-Proteinate dank ihrer Hydrolyse ausgesprochen „alkalisch", wenn Wasser über ihre Hydratationsgrenze hinaus zugegeben wird. Die Mischbarkeit bleibt erhalten, wenn statt reinen Wassers eine „physiologische Kochsalzlösung" verwendet wird ($^1/_8$—$^1/_6$ molare NaCl-Lösung). Auch die alkalische Reaktion ist dann geringer, weil die Hydrolyse unterdrückt wird. Ganz entsprechend verhalten sich die Säure-Proteine; nur, wenn sie mit Wasser gemischt werden, mit dem Unterschied, daß sie am Ende nicht alkalisch reagieren, sondern sauer. [Wie dies die Herkunft saurer oder alkalischer Sekretionen aus neutralen sekretorischen Drüsen erklärt (Speichel-, Pankreas-, Magen-, Schweißdrüsen oder Nieren), ist schon früher an anderer Stelle erörtert worden (12).]

Wie verhalten sich die Basen-Protein-Säure-Verbindungen? Führt man in ein Alkali-Proteinat steigende Mengen Säure ein, so verringern sich sowohl Quellbarkeit, wie auch Mischbarkeit mit Wasser und Salzlösungen. Ein sowohl mit Base, wie mit Säure gesättigtes Protein (wie das K-Fibrin-Chlorid in Glas 7, A in Abb. 2) mischt sich mit Wasser oder Salzlösung so wenig wie ein Beefsteak. Aber diese Basen-Protein-Säure-Verbindungen nehmen eine bestimmte Menge Wasser auf. Wenn sie mit einem von beiden, also mit Alkali oder mit Säure nicht vollständig „gesättigt" sind, „quellen" sie, wenn noch weiteres Alkali oder weitere Säure zugegeben wird (wie das die lebenden Zellen tun, wenn sie durch eine solche Behandlung „ödematös" gemacht worden sind). In neutralen chemisch indifferenten Salzlösungen schrumpfen solche Dreifach-Verbindungen (sie werden dehydratisiert), sobald die Konzentration der sie umgebenden Salzlösung erhöht wird. In diesem Punkte gleicht ihr Verhalten dem sogenannten „osmotischen" Verhalten der Zellindividuen und der Gewebe gegenüber ähnlichen „hypertonischen" Lösungen. Ist aber das Salz ein Schwermetallsalz oder enthält es einen der stark dehydratisierenden Säurereste, dann gelten die osmotischen Gesetze nicht mehr, und die geringe Hydratationsfähigkeit der gebildeten Schwermetallverbindung beherrscht das Bild. (So erklärt sich die Wirkung der „Salze", die sich immer als „Ausnahmen" und als „Gifte" erwiesen, wenn ihr „osmotisches" Verhalten an lebenden Zellen untersucht wurde.)

Die Basen-Protein-Säure-Verbindungen setzen den physikalischen Veränderungen ihrer Umgebung einen großen Widerstand entgegen. Mit anderen Worten: gegenüber der Einwirkung von Wasser, Salzen, Säuren und Basen sind sie ebenso „gepuffert" wie die lebenden Zellen. Oder biologisch ausgedrückt: sie haben einen großen „Sicherheitsfaktor" gegen „Schäden".

III. Protoplasma als Hydrat (13)

Die vorhergehenden Abschnitte haben zu zeigen versucht, daß das Protoplasma ein hydratisiertes kolloides System ist, das Basen-Protein-Säure und Wasser in einem Riesenmolekül vereinigt. Es ist ein Basen-Protein-Säure-Hydrat. Wenn es künstlich hergestellt wird (14), zeigt es die physikalischen Eigenschaften der lebenden Substanz, deren gelatinösen Zustand, das Aufrechterhalten der neutralen Reaktion gegenüber Einflüssen der Umgebung, die Nichtmisch-

barkeit mit Wasser und den hohen elektrischen Widerstand. Es hat auch einige der merkwürdigen chemischen Eigenschaften der lebenden Substanz.

Eine Grundbedingung für den Ablauf chemischer Reaktionen im Protoplasma ist es, daß die am Umsatz beteiligten Stoffe sich in dem System „lösen". Bei der Erörterung der Möglichkeit und des Grades solcher „Lösung" begnügen sich die mathematisch-physikalischen Bearbeiter damit, auf die biochemischen Reaktionen einfach die Löslichkeitsverhältnisse zu übertragen, die für die gleichen Reaktionspartner in gleichen Wassermengen gelten würden. Die einfachsten quantitativen Beobachtungen widerlegen die Richtigkeit dieser Ansicht. [Die Löslichkeit von Sauerstoff in Blutplasma z. B. ist nur ein Fünftel von der in Wasser (15). Dagegen steigen die Löslichkeiten von CO_2 und Stickoxyd von 10 auf 15%, wenn dem Wasser indifferente, nicht reagierende hydrophile Kolloide zugesetzt werden (16).] Dem Physiologen ist schon lange die allgemeine Tatsache bekannt, daß die Löslichkeit jedes Stoffes im Gewebe ganz anders ist als im Wasser. Schön formulierte das K. Spiro 1898: „Physiologische" Absorption ist „selektiv". Deshalb wollen wir die Aufmerksamkeit lenken auf die Löslichkeitsverhältnisse der Hydrate (denn das Hydrat ist ein Analogon des Protoplasmas) im Gegensatz zu den Löslichkeitsverhältnissen des Wassers.

Einleitend wollen wir folgendes betrachten: Konzentrierte Schwefelsäure ist ein Hydrat. Chemisch hat es zwar keine Ähnlichkeit mit dem Protoplasma; aber es kann trotzdem in mancher Hinsicht mit ihm verglichen werden, weil es eben ein Hydrat ist. Sehen wir uns das System: Schwefelsäure-Wasser-Äthylbutyrat an. Äthylbutyrat ist praktisch unlöslich in Wasser. Wenn das Gemisch (Schwefelsäure-Wasser-Äthylbutyrat) aber nur wenig Wasser enthält, dann vereinigen sich die drei Glieder zu einer homogenen „Lösung". (Kennzeichen der „Lösung": Licht geht ungebrochen durch das System.)

In Abb. 3 A ist die gleiche Menge (1 ccm) Äthylbutyrat der gleichen Menge (5 ccm) Schwefelsäure in steigender Konzentration in Wasser zugesetzt worden. Glas 0 ist Wasser allein. Äthylbutyrat verschwindet erst bei Glas 6. Chemisch ausgedrückt heißt das: Der Ester ist unlöslich in „verdünnter" Schwefelsäure, löst sich aber leicht in der „konzentrierten". Anders ausgedrückt: Die „Lösung" ist unmöglich in einer Lösung von Schwefelsäure in Wasser, möglich jedoch in einem Schwefelsäurehydrat. Die gleichen Beobachtungen kann man an dem System: Eisessig-Wasser-Äthylbutyrat machen, siehe Abb. 3 B. Zwei Phasen bleiben getrennt erhalten (das „Fett" bleibt „unlöslich"), bis praktisch die gleiche Konzentration (9 molar) wie bei 3 A erreicht ist. Der Bruch tritt in Glas 5 ein, in dem 50 ccm der Säure mit ungefähr 50 ccm Wasser gemischt sind. Aber das ist auch der Punkt, in dem sich andere Eigenschaften plötzlich ändern. Z. B. versagen in diesem System an dieser Stelle die Indikatoren; die Kurven für Brechungsindex, elektrischen Widerstand und andere Eigenschaften zeigen ausgeprägte Knicke (17). Es wird deutlich, daß irgendeine Veränderung der inneren Ordnung eingetreten ist. (Aus einer Lösung von Säure in Wasser ist eine Lösung von Wasser in Säure geworden). Äthylbutyrat ist „unlöslich" in Wasser, „löslich" in einem Hydrat.

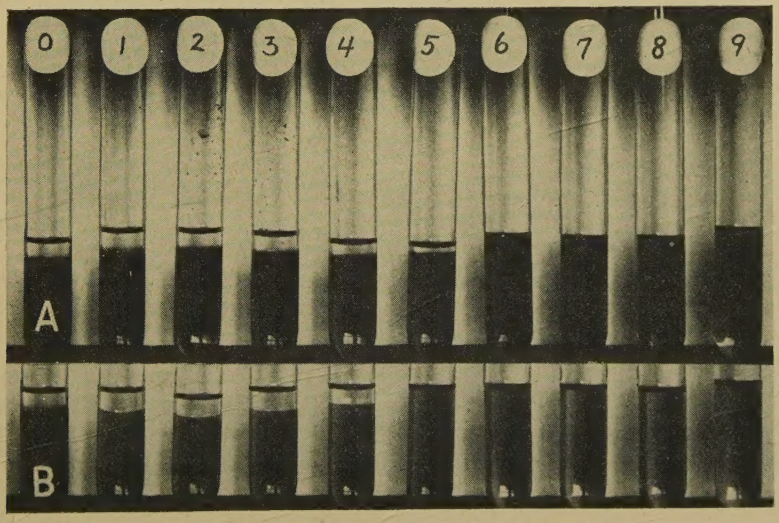


Abb. 3

Experimente mit A, dem System Schwefelsäure/Wasser/Äthylbutyrat, und B, dem System Eisessig/Wasser/Äthylbutyrat, zeigen, daß Äthylbutyrat („Fett") „unlöslich" in Wasser, aber „löslich" in einem Hydrat ist

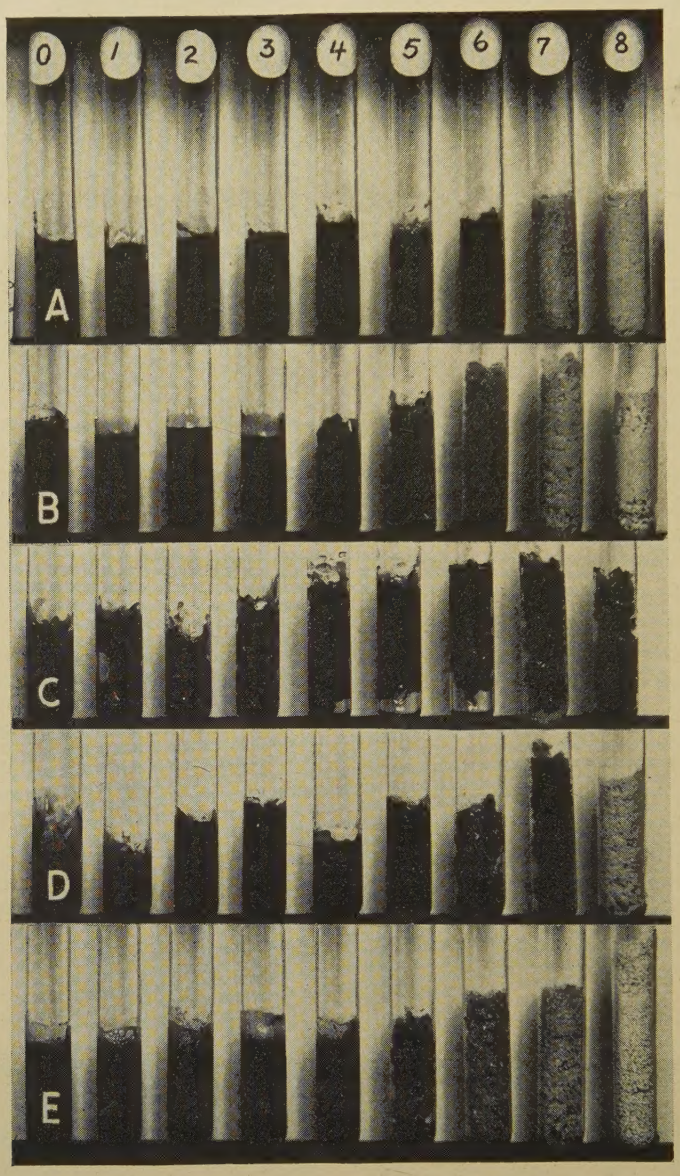


Abb. 4

Löslichkeit von Estern („Fetten") in hydratisiertem Protein: A Äthylbutyrat; B Butylbutyrat; C Baumwollsamenöl; D Olivenöl; E Phenylsalizylat. Das „Lösungsmittel" hat die Zusammensetzung Na-Kasein-Chlorid mit 66% Wasser. Die dem neutralen Kasein als NaOH zugefügte ist die gleiche in allen Gläsern; aber die Säuremenge (HCl) beginnt mit Teilneutralisation des Proteins und geht bis zu voller Neutralisation und darüber hinaus

Nachdem wir die lebende Zelle als hydratisiertes Protein erkannt hatten, haben wir Untersuchungen über die „Löslichkeit" von Estern („Fetten") in solchen Systemen angestellt. Solche wasserunlöslichen Stoffe erwiesen sich als direkt löslich in solchen Basen-Protein-Säure-Verbindungen (Abb. 4).

Abb. 4 veranschaulicht diese Tatsache. Das „Lösungsmittel" ist Na-Kasein-Chlorid mit 66% Wasser. Die Base (NaOH) wurde dem „neutralen" Kasein zugesetzt, und zwar in gleichen Mengen für alle Gläser. Die Säuremengen (HCl) sind verschieden. Sie beginnen mit teilweiser Neutralisation und schreiten über die vollständige Neutralisation noch bis zu einem Überschuß fort (18). Die 7,5 g des „Lösungsmittels", die in jedem Glas enthalten sind, haben in den Gläsern 0—6 je 0,25 g Äthylbutyrat gelöst. In Glas 6 reicht die Säure gerade zur Neutralisation aus. (Eine Kontrolle enthält noch hydratisiertes Na-Proteinat allein.) Wird mehr Säure zugegeben, als zur Neutralisation ausreicht, so verdrängt sie das Na aus seiner Bindung, und es ent-

steht ein weniger hydratisiertes System, die vorher transparenten Gele werden trüb. (Glas 7 und 8). (Das ist das Analogon der „Trübung", die wir in der „trüben Schwellung" sehen, die als ein Globulinniederschlag innerhalb des Albumins eines Gewebes anzusehen ist. Dieser Zustand ist das Vorstadium dessen, was der Pathologe als „fettige Degeneration" bezeichnet. Das Bild zeigt, daß die Löslichkeit für Fett vermindert ist. Fett tritt zu größeren Tröpfchen zusammen, das ganze System wird „trüb".) Die Löslichkeit von Fett in einem solchen Hydrat beträgt also ungefähr 3%.

In Reihe B wurde der Äthylester durch Butylbutyrat ersetzt (in größeren Mengen, nämlich 1,25 g). Die Ergebnisse sind im allgemeinen die gleichen.

Um nachdrücklich das „Physiologische" dieses Lösevermögens der Hydrate zu betonen, haben wir statt der sogenannten Ester in den Reihen C und D Glyceride untersucht als Vertreter „normaler" Fette. (Baumwollsamenöl und Olivenöl.) 0,25 g lösen sich leicht in jedem Glas bis Glas 6.

Entsprechende Versuche (Glas 0—5 in Abb. 4 E) zeigen, daß das wasserunlösliche Phenylsalizylat in Proteinhydrat bis zu 2% löslich ist.

IV. Wie bindet das Protoplasma Fett?

Zellen enthalten oft beträchtliche Mengen Fett, nicht in „Emulsionsform", sondern „klar gelöst". Ein charakteristisches Beispiel für die Aufnahme von Fett durch Protoplasma ist die Schleimhaut des Dünndarms. Die erste Hypothese über das Zustandekommen der Fettaufnahme wurde vor 75 Jahren aufgestellt, als man sagte, Fett werde aufgenommen, wenn es genügend fein emulgiert werde. Diese Erklärung ist ungenügend; denn selbst die feinsten Emulsionen nicht spaltbarer Fette (oder die der „öligen" Kohlenwasserstoffe) werden nicht aufgenommen. Eine andere Hypothese nimmt an, daß Fett erst nach seiner Spaltung (unter dem Einfluß der Lipasen) (Verseifung in Fettsäure und Alkohol) resorbiert wird. Aber auch damit ist noch nicht die Resorption der höheren Fettsäuren erklärt, deren Löslichkeit in Wasser jenseits der Valeriansäure gleich Null ist, die aber von den Zellen des Darmes leicht aufgenommen werden.

D in Abb. 1 zeigt, daß die Fettsäuren, wie sie im natürlichen Verdauungsprozeß vorkommen, bis hinauf zur Stearinsäure durch Verbindung mit Protein resorbiert werden können. Bei Fettsäuren mit noch längerer Kette dauert der Prozeß länger, und er kann weniger vollständig sein, aber er verschwindet nie ganz. Zu diesem ersten Mechanismus, der zur Aufnahme von Fett führt, kommt die „direkte Löslichkeit" von Estern in Hydraten.

A und B in Abb. 5 zeigen, daß die höheren Fettsäuren in Hydraten ebenso löslich sind wie die Fette selber. Beide Gläserreihen enthalten je Glas 7,5 g Na-Kasein-Chlorid-Hydrat (Basen und Säuren bis zur völligen Neutralisation). Fettsäuren wurden dem Inhalt der Gläser in folgender Reihe zugegeben: keine, Essig-, Milch-, Butter-, Isovalerian-, Kapron-,

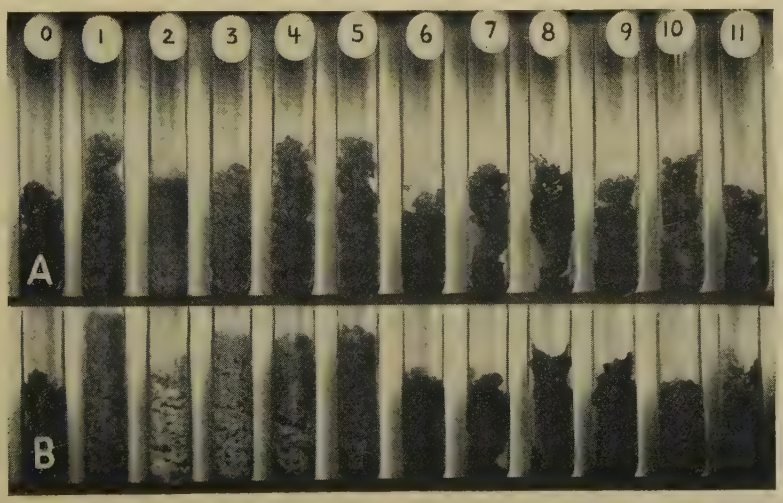


Abb. 5

Ähnliche Experimente wie in Abb. 4, mit verschiedenen Fettsäuren: 0 keine, 1 Essig-, 2 Milch-, 3 Butter-, 4 Isovalerian-, 5 Kapron-, 6 Heptyl-, 7 Kapryl-, 8 Laurin-, 9 Myristin-, 10 Palmitin-, 11 Stearin-Säure. Serie B hat die doppelte Konzentration von A bekommen

Heptyl-, Kapryl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearinsäure.

Es wurden äquimolare Mengen der Säuren verwendet (0,036 g Essigsäure zu 0,170 g Stearinsäure in der Reihe A und die doppelten Mengen in der Reihe B). „Lösung" trat in A durchweg ein. In der Reihe B zeigte es sich, daß die niederen Fettsäuren (Essigsäure bis Isovaleriansäure) die Basen aus dem Proteinat freimachen. Das führte zu einer leichten Trübung der Gele (19).

Diese Ergebnisse zeigen schon, daß Hydrate ganz andere Lösungsmittel für viele Stoffe sind als die gleichen Wassermengen. Mehr noch: in Wasser unlösliche Stoffe werden gelöst. Um dieses „seltsame" physiologische Verhalten zu erklären, hat man sich zu helfen gesucht mit der Annahme von „Lipoid"-Lösungsmitteln sowohl innerhalb der Zelle, wie um sie herum. Keines von beiden ist erforderlich.

Außer den angegebenen Stoffen lösen sich in Hydraten noch viele andere, die in Wasser unlöslich sind, so z. B. Pentan, Heptan, Amylen, Benzol, Toluol, Pyridin, Anilin, Chloräthyl und -methyl, verschiedene Aldehyde und höhere Alkohole. Morphium als Base ist in Proteinhydrat 100 mal mehr löslich als in der gleichen Wassermenge. Die Aufzählung stimmt überein mit den äußersten Gliedern der „lipoidlöslichen" — in der Pharmakologie „narkotisch" genannten — Stoffklasse oder, um auf Meyers (20) erste Untersuchungen zurückzugreifen, mit jenen in Wasser unlöslichen, aber trotzdem von allen lebenden Zellen aufgenommenen Stoffen. Um das biologische Paradoxon zu erklären, hat man die Anwesenheit von Lipoiden in allen Zellen angenommen. Niemand bestreitet die Möglichkeit der Lösung fettlöslicher Stoffe in Lipoiden. Aber es gibt viele lebende Zellen, die so wenig Lipoide enthalten, daß man ihren Lipoidgehalt vernachlässigen kann, manche enthalten keine Lipoide. Aber trotzdem können sie ernährt, narkotisiert oder tödlich vergiftet werden durch eben diese wasserunlöslichen Stoffe. Die Annahme einer „Lipoidlöslichkeit" ist unnötig; denn das Protein-Hydrat ist selber ein Lösungsmittel für die aufgezählten Stoffe. Overtons (21) Hypothese, die annimmt, daß Lipoide die Zelle einhüllen, ist entbehrlich. Ein solcher Oberflächenfilm ist niemals nachgewiesen worden. (Gewebe fetten nicht, sondern feuchten saugfähiges Papier an.) Der Lipoidfilm würde das Leben der Zelle unmöglich machen, weil er Ein- und Austreten von Wasser, der meisten Nährstoffe und vieler Stoffwechselprodukte verhindern würde.

V. Verdauung und Aufbau (Synthese)

Die Annahme der Ansicht, daß das normale Protoplasma nicht Wasser ist oder eine verdünnte Lösung, sondern daß es im wesentlichen ein Proteinhydrat ist, zwingt uns zu dem Schluß, daß Reaktionen sehr verschieden verlaufen können, je nachdem, ob sie sich im Wasser oder in einem Hydrat abspielen. Beide unterscheiden sich als „Lösungsmittel" wesentlich, und eine Reaktion, die im Verdauungskanal in Gegenwart von Wasser vor sich geht, wird ganz anders verlaufen, wenn sie sich im Gewebe abspielt, also in einem Hydrat ohne freies Wasser.

Charakteristisch für physiologische (und pathologische) Reaktionen sind verschiedene Hydrolysen (Abbau) und Dehydrolysen (Synthesen). Durch die Aufnahme von Wasser werden die Eiweiße zu Aminosäuren, Fette zu Fettsäuren und Alkoholen, Polysaccharide zu einfachen Zuckern gespalten. Durch Wasserentzug werden die Spaltstücke wieder zu den Muttersubstanzen aufgebaut. Ob diese Reaktionen nun spontan verlaufen oder durch Katalysatoren beschleunigt werden, immer sind sie umkehrbar. Deshalb hat man gesagt, daß weder Abbau noch Aufbau jemals vollständig sein können. Die Reaktion geht zu Ende, wenn ein Gleichgewicht erreicht ist. Im Verdauungskanal, in dem die Ausgangsstoffe in hoher Konzentration vorliegen, erfolgt — wie zu erwarten — Abbau der Nahrungsstoffe. In der Lymphe, im Blut und in den Geweben ist die Konzentration der Abbauprodukte hoch, und die Reaktion muß in umgekehrter Richtung, im Sinne des Wiederaufbaus, verlaufen. Leider stimmen die tatsächlichen Beobachtungen des biochemischen Abbaus mit den Reagensglasbeobachtungen nicht überein. Der Abbau im Verdauungskanal ist immer vollständig, ebenso der Wiederaufbau in den Geweben. Es muß also noch irgendein anderer Faktor eine Rolle dabei spielen. Welcher Art er sein kann, das läßt sich mit den Worten ausdrücken: Der Abbau der Nahrungsstoffe geht in Gegenwart von Wasser vor sich, der Wiederaufbau in den Geweben erfolgt in Abwesenheit von Wasser. Im ersten Fall werden Hydrolyse und Abbau begünstigt, im zweiten Dehydrolyse und Wiederaufbau. Nach dieser Betrachtungsweise sind die Reaktionen im Lumen des Verdauungskanals „catabolisch" oder „digestiv", die in seinen Wänden „anabolisch" oder „synthetisch".

Beispiele für diese biochemische Wahrheit kann man auf vielen Gebieten finden. Die

spontane Trennung, die bei jedem Teeaufguß erfolgt, kann man mit der Hydrolyse eines wässerigen, pflanzlichen oder tierischen Gewebeextrakts vergleichen. Beraubt man ein solches System seines Wassers, so bleiben seine aktiven Bestandteile erhalten und erleiden keinen hydrolytischen Abbau. Man kann das erreichen z. B. durch direktes Trocknen (Früchte, Gemüse, Fleisch, Medikamente) oder indem man das Wasser ersetzt durch nicht wässerige Lösungsmittel (Glycerin, Alkohol) oder dadurch, daß man wasserbindende Stoffe zugibt (Zucker, Pektin, Agar-Agar). (Jodwasserstoffsäure, Ferrojodid und Hypophosphite können konserviert werden in „Sirupen", ähnlich wie auch viele Geschmacks-, Geruchs- und Farbstoffe.)

Noch überzeugendere Beweise findet man für die so verschiedene Wirkung des Wassers, das einmal als freies Wasser, das andere Mal als Hydratwasser auftreten kann, wenn man einige chemische, mehr „dynamische" Vorgänge betrachtet. Unter welchen Bedingungen ist ein vollständiger Umsatz von Fettsäure und Alkali zu Seife zu erreichen? Einfach dadurch, daß man die Reaktion in einem wasserfreien Medium ablaufen läßt. Unter diesen Bedingungen entsteht aus Fettsäure und konzentriertem Alkali nichts als Seife; denn die Seife bindet das wenige bei der Reaktion entstehende Wasser und hält auf diese Weise das System „trocken". Ebenso wird sich unter diesen Umständen eine Fettsäure mit einem Alkohol verbinden und nichts anderes als den Ester ergeben (eine Parallele zur Fettablagerung im Organismus), wenn irgendein Trockenmittel dem Reaktionsgemisch zugegeben wird (z. B. ein Überschuß an Alkohol selbst, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure, Kalziumchlorid oder ein hydrophiles Kolloid, das sein Wasserbindevermögen innerhalb des Reaktionsgemisches aufrechterhält.)

Wenn nach Zugabe weniger Tropfen Schwefelsäure zu einem Gemisch von Fettsäure und Alkohol der Ester entsteht, so hat die Säure zweierlei bewirkt: a) das Reaktionsmilieu getrocknet und b) als „Katalysator" gewirkt. Hier hat ein anorganisches „Ferment" die Rolle des „organischen" Ferments übernommen, das gewöhnlich für die Fettsynthese im lebenden Organismus verantwortlich gemacht wird. Hier erhebt sich von neuem die Frage nach der chemischen Natur der „Enzyme". Die Enzyme sind hydrophile Kolloide. Unter diesem Gesichtspunkt müssen alle Eiweiße einer Zelle, aber auch ihre Kohlehydrate und einige ihrer Fette betrachtet werden; denn sogar manche Fette haben ja ein, wenn auch geringes Wasserbindevermögen. Hinsichtlich ihrer Wichtigkeit, im Reaktionsverlauf die Stelle eines Katalysators zu übernehmen, stehen aber die Eiweißkörper an erster Stelle. (Sie allein sind in der lebenden Substanz immer und überall anwesend, und das Leben erweist sich deutlich als eine Kette „fermentativer" Prozesse.)

Die Fettsynthese aus Fettsäure und Alkohol hat dem physiologischen Chemiker selten eine Ausbeute von mehr als ein paar Prozenten gebracht. Eine Steigerung der Ausbeute auf 90% hat A. K. Presnell (22) erzwungen, nur durch Zugabe einer neutralen wasserbindenden Seife zu einem Gemisch von Stearinsäure und Glycerin. Ein solcher Zusatz erhöht auch die Formoltitrationszahl für die freien Aminogruppen bei der Kaseinverdauung mit Pankreas von 32 auf 75%. A. K. Presnell (23) gelang auf ähnliche Weise auch die Synthese eines Disaccharids aus Hexosen. Z. B. 300 g Rohrzucker werden völlig zu Invertzucker gespalten (indem sie zwei Stunden lang mit 150 ccm $^1/_{20}$ n HCl erwärmt wurden). Dann wurden 75 g gepulvertes Fibrin (und ein Antisepticum) zugefügt. Im Laufe von drei Wochen wurden 90% des reduzierenden Zuckers wieder zur nicht reduzierenden Form aufgebaut.

In all diesen Beispielen, gleichgültig, ob das angewandte Hydrat ein anorganisches oder ein organisches war, bewirkte es immer, daß in dem Reaktionssystem kein freies Wasser entstehen konnte. Damit spielte es aber die Rolle eines „Fermentes" der Reaktion.

VI. Proteinate als Fermente

Die Definition des Begriffs Ferment verdanken wir Wi. Ostwald (24). Es ist ein Katalysator, der, ist er in einem Reaktionsgemisch anwesend, die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs ändert, aber nicht in den Endprodukten erscheint. Wenn in einem organischen System das katalytisch wirkende Prinzip von den lebenden Zellen getrennt werden kann, nennt man es ein Enzym (W. Kühne). In beiden Fällen wird also eine Wirkung bezeichnet, nicht ein Ding.

Wir kommen zusammenfassend zu dem Schluß, daß die „organischen" Fermente und „Enzyme" 1. Proteine sind und 2. daß sie sich in einem Zustand der Hydratation

befinden, der dem des Protoplasmas gleicht. Dieser Schluß wird gestützt durch folgende Tatsachen: 1. Protoplasma verträgt keine hohen Temperaturen, 2. wird es von Antiseptica angegriffen, gleichgültig ob sie anorganischer oder organischer Natur sind. Unter ihrer Einwirkung wird das Protoplasma koaguliert und somit dehydratisiert. Beweise für den Eiweißcharakter der Enzyme findet man in J. B. Sumners (1926) Arbeiten über Urease und in denen von J. H. Northrup (1930) über Pepsin und Trypsin. Die Autoren isolierten die erwähnten Fermente in kristallisierter Form und fanden immer Stickstoff.

Die direkt aus lebenden Zellen ausgepreßten „Säfte" ergeben immer noch die aktivsten Fermente in höchster Konzentration, die der Biochemiker überhaupt gewinnen kann; dann erst folgen kochsalzhaltige wässerige Extrakte. Kochsalzfreie wässerige Extrakte erweisen sich als noch weniger gut (weil die Zellproteinate unter diesen Umständen hydrolysieren und ihre Eiweißfraktion in weniger hydratisierter Form ausfällt). Glycerin-, Zucker- und sogar alkoholische Extrakte erweisen sich als überlegen. Durch Erhitzen werden alle Fermente zerstört; (denn dadurch wird die Überführung der „normalen" Form in die weniger wasserbindende begünstigt. Durch Hydrolyse zerfällt die Alkali-Protein-Säure-Verbindung in das „koagulierte" und nicht mehr wasserbindende Protein und Alkali + Säure). Der Zustand optimaler Wirkung der Fermente deckt sich mit einem mittleren Hydratationsgrad der Eiweißkörper. Deshalb führen z. B. Na, K, Mg und Ca in physiologischen Konzentrationen zu einer optimalen Wirkung der Fermente. Ammonium auf der einen Seite (weil es zu stark hydratisierte und damit wasserlösliche Proteinate bildet) und auf der anderen Seite die Schwermetalle (weil sie zu Proteinaten führen, die zu wenig hydratisiert sind) vergiften die Zellen und verringern die enzymatische Wirksamkeit. Ganz allgemein gesprochen wirken sie als „Antiseptica". (Antiseptica, wie Formaldehyd und Phenol, greifen das Eiweißmolekül direkt an, wie man allgemein annimmt durch Reaktion mit den Aminogruppen). Beispiele für diese allgemeine Wahrheit sind alt. Man findet sie bei Euler (25) (alle Schwermetalle schädigen Katalase, Amylase, Urease, Ptyalin, Trypsin), bei Fodor (26) (das aus Hefe extrahierte polypeptidspaltende Phosphorprotein arbeitet am besten in einem „mittleren Dispersitätsgrad") und bei Kehoe (27) (Über die diastatische Wirksamkeit des Speichels). Kehoe fand, daß Speichel, sich selbst überlassen, in wenigen Tagen seine stärkeabbauende Eigenschaft unwiederbringlich verliert (weil das Ferment in seinem eigenen Wasser hydrolysiert). Das Enzym wird sofort „zerstört", wenn man Schwermetallsalze, wie solche von Hg oder Pb zugibt. Diese „abgetöteten" Enzyme kann man wochenlang aufheben. Wenn man aber dann ein auf diese Weise dehydriertes und koaguliertes Protein wieder in einen Zustand höherer Hydratation zurückverwandelt, so spaltet die vorher tote Mischung wieder Stärke zu reduzierenden Zuckern. Die Rückverwandlung in die aktive Form gelingt durch Zusatz eines geeigneten Alkalisalzes in richtiger Konzentration. (Das ist auch der richtige Grundsatz für die Behandlung von Schwermetallvergiftungen.)

Der folgende Abschnitt zeigt, wie alte Sammlungspräparate verschiedener Eiweiße als Ferment wirken, wenn sie wieder in ihren „vitalen" Zustand (d. h. in den ihnen eigentümlichen Kolloidzustand) versetzt werden.

VII. Proteinate als Katalase

Die Fähigkeit von Lymphe, von Blut oder von Gewebszellen (sie alle sind Proteinhydrate), Wasserstoffperoxyd zu zersetzen, ist längst bekannt. Thenard beschrieb 1818 die Wirkung von Metallen, Oxyden und von „Fibrin" auf diese Reaktion. Neben ihrer praktischen Verwendung (z. B. bei der Wundheilung) wurde die Reaktion in jeder „Katalyse"- und „Ferment"-Theorie eingebaut, die seitdem vorgeschlagen wurde. (Berzelius 1835), (Schönbein 1863) (28).

Die Reaktion $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$ wird beschleunigt durch einen Gewebsextrakt, der in fast allen lebenden Geweben anzutreffen ist. Man hat ihn Katalase genannt. Er ist schon in geringsten Konzentrationen aktiv, ist nach Ablauf der Reaktion wiederzugewinnen, führt zur Zersetzung „unbegrenzter" Mengen, wird in der Hitze zerstört und von verschiedenen Stoffen „vergiftet". Diese Eigenschaften haben dazu geführt, die Katalase in die Reihe der Katalysatoren mit Eiweißcharakter einzureihen, die man heute als „Fermente" bezeichnet. Die nächsten Abschnitte werden zeigen, daß einfache Eiweißkörper (besonders Blutfibrin und Milchkasein) sich in jeder Weise wie Katalase verhalten, wenn sie wieder zurückverwandelt werden in die gelatinöse Form, in der sie in der Natur vorkommen.

1. Fibrin als Katalase (29)

Das Fibrinklümpchen, das, gewonnen aus spontan geronnenem Ochsenblut, in Wasser gut gewaschen und dann getrocknet, also das gewöhnliche Laborprodukt, wie es in den Sammlungsschränken der Chemiker steht, zersetzt verdünnte H_2O_2-Lösung nicht. Man kann sagen, es ist ohne „Katalase"-Eigenschaften und „tot". Das Präparat kann nur schwer wieder in „Lösung" gebracht werden (in Wirklichkeit zu einem höheren Hydratationsgrad, einer größeren Wasseraufnahmefähigkeit). Will man das erreichen, so muß man die Fibrinflocken einweichen in konzentrierter Kalilauge (weniger günstig in Ammoniak) und sie für 1—2 Tage im Eisschrank stehen lassen. Man erhält dann eine dicke homogene gequollene Masse, die sich mit Wasser verdünnen und durch ein grobes Filter geben läßt. Das „gelöste" Fibrin wird wieder mit HCl ausgefällt. Auf diese Weise (30) „reinigten" wir (allerdings mit großem Verlust, wegen des fermentativen Abbaus?) ein Handelsfibrin, das schon einen verhältnismäßig geringen Aschegehalt von 0,709% hatte.

„Die Darstellungsweise für eines der verschiedenen Produkte, die bei den folgenden Untersuchungen verwendet wurden, sei im Nachfolgenden angegeben: 200 g trocknen Fibrins wurden gepulvert und 24 Stunden lang im Eisschrank in 2000 ccm Wasser quellen gelassen, worauf 135 g reinen Kaliumhydroxyds in 1 Liter Wasser gelöst der gelatinösen Mischung zugesetzt wurden. Nach weiterem, 2 Tage währendem Weichen im Eisschrank wurde die erhaltene dickflüssige Masse filtriert. Nun wurde konzentrierte Salzsäure (107,5 ccm) langsam zugesetzt, bis die maximale Fällung von Fibrin erhalten wurde. Die überstehende, gegen Lackmus neutrale Flüssigkeit wurde dekantiert und der Niederschlag zum zweitenmal mit Wasser gewaschen. Nachdem die überstehende Flüssigkeit abermals dekantiert worden war, wurde der Rückstand durch Zusatz des dreifachen Volumens 95 proz. Alkohols entwässert. Dieser wurde abfiltriert, und der weiße Niederschlag wurde mit mehr Alkohol gewaschen und unter ihm aufbewahrt. So wurden 196 g Niederschlag erhalten, dessen Analyse 41,5 Proz. Trockensubstanz ergab. Das gesamte Produkt wurde mit trockenem Kaliumhydroxyd (3,46 g) behandelt und das Ganze durch Zusatz von 500 ccm Wasser zu einem handlichen Sirup verdünnt. Die Mischung war gegen Phenolphtalein neutral, bis mehr Wasser zugesetzt wurde; dann wurde sie alkalisch" (31).

Solche leicht herstellbaren Proteinate wurden für die weiter unten beschriebenen Versuche verwendet. Es waren in der Hauptsache reine Kalium-Fibrinate, aber sie enthielten doch etwas Chlor (chemisch gebunden an Eiweiß, aus Gründen, die an anderer Stelle erklärt werden) (32).

Die quantitative Untersuchung über die Zersetzung von H_2O_2 durch solche Stoffe wurde durchgeführt in einer Reihe gleicher Gaswaschflaschen, die durch ein Ablaufrohr mit Meßzylindern verbunden waren, die in einer pneumatischen Wanne standen. Burge (33) hat mit einer gleichen Versuchsanordnung die Gewebskatalase quantitativ untersucht, und es ist interessant, daß „Konzentration" des H_2O_2 im Gewebe und noch einige andere Faktoren in der gleichen Größenordnung liegen wie bei unseren Untersuchungen.

Tabelle 1

Das Experiment zeigt, daß reines (K) Fibrinat so lange ohne katalytische Wirksamkeit ist, bis Alkali zugegeben wird.

Glas	Mischung *)	cm³ Gas in: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	5 cm³ Fibrinat + 40 cm³ H_2O (Kontrolle)	0	0	0	0
2	5 cm³ Fibrinat + 39,5 cm³ H_2O + 0,5 cm³ 2n KOH . .	85	130	150	165
3	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH . .	100	150	180	200
4	5 cm³ Fibrinat + 38 cm³ H_2O + 2 cm³ 2n KOH . .	80	135	170	190

Tabelle 2

Das Experiment zeigt, daß nicht das zugefügte Alkali das Wasserstoffperoxyd zersetzt.

Glas	Mischung	cm³ Gas in: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH . . .	90	140	165	180
2	44 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH	0	2	5	8

*) Der Abkürzung halber ist aus dieser und den folgenden Tabellen die Tatsache fortgelassen, daß alle Gläser 5 cm³ 30proz. H_2O_2 enthalten.

Tabelle 3

Das Experiment von Tabelle 1 wiederholt mit Natriumhydroxyd statt Kaliumhydroxyd, um die Beziehung zwischen Konzentration und Art des Alkalis zur Gasausbeute (Sauerstoff) zu zeigen.

Glas	Mischung	cm³ Gas in: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	5 cm³ Fibrinat + 40 cm³ H_2O (Kontrolle)	0	0	2	2
2	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n NaOH . . .	90	135	170	190
3	5 cm³ Fibrinat + 38 cm³ H_2O + 2 cm³ 2n NaOH . . .	110	160	195	230
4	5 cm³ Fibrinat + 37 cm³ H_2O + 3 cm³ 2n NaOH . . .	100	150	195	230

Reines (Kalium) Fibrinat wirkt nicht katalytisch. Für sich allein oder mit Wasser verdünnt zersetzt es nicht eine Spur der 5 ccm einer 30% H_2O_2-Lösung (Glas 1, Tab. 1). Katalytische „Aktivität" entfaltet das Präparat aber dann, wenn man ihm Alkali zugibt. (Glas 2, 3 und 4). Daß **nicht** etwa **das zugesetzte Alkali das H_2O_2 zersetzt,** zeigt Tab. 2. Fibrinat ist deshalb „Katalase"; denn die gleiche Alkalimenge in Wasser hat keine Katalase-Eigenschaften.

Höchste Sauerstoffausbeute erfordert eine optimale Alkalimenge. Die Rolle des p_H-Wertes ist bekannt. (Siehe Tabelle 1 und 3)

Hier ist Natriumhydroxyd an die Stelle des Kaliumhydroxyds getreten. Für eine maximale Gasausbeute ist eine größere Menge von NaOH nötig als von KOH. Obwohl beide gleich „stark" sind, ist NaOH, wenigstens in niedrigerer Konzentration, ein weniger wirksamer „Aktivator" für das Fermentsystem, als es das KOH ist.

Tabelle 4

Wirkung abnehmender Konzentration des „Ferments" auf die Gasausbeute.

Glas	Mischung	cm³ Gas in: 30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	10 cm³ Fibrinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH . . .	330	380	420
2	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH . . .	200	230	260
3	1 cm³ Fibrinat + 43 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH . . .	50	60	80

Tabelle 5

Katalyse einer „unendlichen" Substratmenge durch das Fibrinat, unter Verwendung von Natriumhydroxyd zum Alkalisieren.

Glas	Mischung	cm³ Gas 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.	24 Std.
1	5 cm³ Fibrinat + 40 cm³ H_2O (Kontrolle)	0	0	5	18	25	—	100
2	5 cm³ Fibrinat + 38 cm³ H_2O + 2 cm³ 2n NaOH	105	155	190	220	245	—	540
3	5 cm³ Fibrinat + 36 cm³ H_2O + 4 cm³ 2n NaOH	120	190	240	280	310	—	515
4	5 cm³ Fibrinat + 34 cm³ H_2O + 6 cm³ 2n NaOH	120	205	260	300	325	—	480
5	5 cm³ Fibrinat + 32 cm³ H_2O + 8 cm³ 2n NaOH	130	200	248	280	305	—	465

Nach 24 Stunden wurden jeder dieser Mischungen nochmals 5 cm³ 30% H_2O_2 zugefügt.

Die Gasausbeute betrug:

0	0	0	0	0	0	—
45	65	95	120	145	165	—
60	100	140	170	205	230	—
65	115	165	195	220	250	—
120	175	220	255	280	300	—

Nach weiteren 24 Stunden wurden zum dritten Mal 5 cm³ H_2O_2 zugegeben.

Die Gasentwicklung verhielt sich wie folgt:

0	0	0	0	0	0	—
15	45	65	80	92	105	—
50	80	110	145	170	195	—
65	100	135	170	190	220	—
110	180	230	265	300	320	—

Tabelle 6

Katalyse einer „unendlichen" Substratmenge durch das Fibrinat, unter Verwendung von Ammoniak zum Alkalisieren.

Glas	Mischung	in:	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.	24 Std.
						cm³ Gas			
1	5 cm³ Fibrinat + 40 cm³ H_2O (Kontrolle)		0	5	10	20	25	30	—
2	5 cm³ Fibrinat + 38 cm³ H_2O + 2 cm³ 2n NH_4OH		65	100	115	130	145	160	—
3	5 cm³ Fibrinat + 36 cm³ H_2O + 4 cm³ 2n NH_4OH		70	90	115	135	150	165	
4	5 cm³ Fibrinat + 34 cm³ H_2O + 6 cm³ 2n NH_4OH		80	120	140	170	180	195	
5	5 cm³ Fibrinat + 32 cm³ H_2O + 8 cm³ 2n NH_4OH		90	140	160	190	205	225	
	Nach 24 Stunden wurden den erwähnten Mischungen ein zweites Mal 5 cm³ 30% H_2O_2 zugegeben:		0	0	0	0	0	0	18
			2	7	13	20	25	30	360
			4	10	25	35	45	50	280
			8	25	40	55	68	80	500
			15	40	60	75	90	105	520
	Und nach 48 Stunden wurde zum dritten Mal ebensoviel zugegeben:		0	0	0	0	0	0	—
			0	4	10	20	25	30	—
			2	18	25	40	50	60	—
			15	30	40	55	70	80	—
			10	30	50	65	80	98	—

Tabelle 7

Schwächung der Aktivität eines Alkali-Fibrinates durch ein Salz (Kaliumchlorid).

Glas	Mischung	in:	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
					cm³ Gas	
1	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH (Kontrolle)		105	140	175	200
2	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,1491 KCl		90	135	165	185
3	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,2982 KCl		85	120	150	175
4	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,5964 KCl		72	110	140	160

Tabelle 8

Stärker „vergiftende" Wirkung eines Schwermetalls (Bariumchlorid) auf das Alkali-Fibrinat.

Glas	Mischung	in:	30 Min.	45 Min.	60 Min.	16 Std.
				cm³ Gas		
1	10 cm³ Fibrinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,208 g $BaCl_2 2H_2O$		10	17	20	220
2	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,208 g $BaCl_2 2H_2O$		5	8	10	160
3	1 cm³ Fibrinat + 44 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,208 g $BaCl_2 2H_2O$		0	0	0	50

Tabelle 9

Inaktivierende Wirkung aequivalenter Mengen von Chloriden auf Alkali-Fibrinate.

Glas	Mischung	cm³ Gas in: 30 Min.	45 Min.	60 Min.	16 Std.
1	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH (Kontrolle)	80	100	120	400
2	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,1492 KCl	80	100	115	390
3	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,111 $CaCl_2$	5	7	8	70
4	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,270 $HgCl_2$	0	0	2	50
5	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,095 $MgCl_2$	0	0	0	10
6	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,244 $BaCl_2 2H_2O$	0	0	0	140 (?)

Tabelle 10

Wirkung einer Reihe von Säureradikalen, die dem Alkali-Fibrinat zugefügt wurden.

Glas	Mischung	cm³ Gas in: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH (Kontrolle)	85	125	150	170	185	200
2	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 1 cm³ 2n KCl	90	125	155	175	190	205
3	5 cm³ Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 1 cm³ 2n K_2SO_4	60	90	110	130	140	160
1	5 cm³ K Fibrinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH (Kontrolle)	65	95	120	140	160	170
2	5 cm³ K Fibrinat + 38 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 1 cm³ 2n KNO_3	50	90	110	130	145	160
3	5 cm³ K Fibrinat + 38 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 1 cm³ 2n $KClO_3$	60	90	112	130	145	155
4	5 cm³ K Fibrinat + 38 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 1 cm³ 2n K_2S	20	20	30	35	40	50
5	5 cm³ K Fibrinat + 38 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 1 cm³ 2n Phenol	150	220	295	350	400	430

Die Sauerstoffausbeute ist proportional der Konzentration des Fibrinats. Tab. 4 zeigt das Verhältnis der „Konzentration" eines „Fermentes" zu seiner Wirksamkeit.

Das alkalisierte Alkali-Fibrinat katalysiert eine „unendliche" Menge Substrat. Tab. 5 und 6 zeigen, daß entsprechende Fibrinate (mit NaOH im ersten Falle, mit Ammoniak im zweiten) an aufeinanderfolgenden Tagen die gleiche Menge H_2O_2 zersetzen. Es muß jedoch beachtet werden: Drückt man die Zersetzung des H_2O_2 in absoluten Maßen aus, so ordnen sich die aktiven positiven „Ionen" in folgender Reihe: K > Na > NH_4. Die Reaktionsgemische schwächen sich mit der Zeit ab, am 2. und 3. Tag wird in der Zeiteinheit weniger Sauerstoff frei als zu Anfang.

Salze schwächen die Aktivität des alkalisierten Alkali-Fibrinates in verschiedenem Maße und zwar abhängig von ihrer Art und Konzentration. Die Wirkung steigender Konzentrationen eines chemisch indifferenten Salzes (das mit der Fermentmischung nicht reagiert) zeigt Tabelle 7. „Salzen" „konserviert" deutlich die „Katalase"-Eigenschaften des Proteinates.

Schwerere Metalle wirken in höherem Maße spezifisch „giftig". Tab. 8 zeigt die Wirkung des Bariums. Das Fibrinat ist das gleiche wie in Tab. 4. Bariumchlorid wurde zugefügt in einer Menge, die nicht ganz dem 1 ccm 2n-KOH äquivalent ist, die jedes Glas enthält. Keine Spur eines Niederschlags des Bariums als Hydroxyd.

Tab. 9 zeigt die Wirkung äquivalenter Mengen verschiedener Chloride auf aktive Alkali-Fibrinate. Die Inaktivierung, die beim Kalium noch kaum angedeutet ist, wird nahezu vollständig beim Kalzium, Quecksilber, Magnesium und Barium.

Ähnlich wie die verschiedenen Basen-Reste in verschiedenem Maße inaktivierend wirken, unterscheiden sich auch die Säure-Reste. Die Gläser 2 und 3 in Tab. 10 zeigen, daß Kaliumchlorid weniger inaktiviert als Kaliumsulfat. Das Nitrat und das Chlorat ordnen sich ähnlich ein. In den anderen Gläsern ist die starke Inaktivierung durch Kaliumdisulfid besonders bemerkenswert. Anderseits ver-

doppelt Phenol beinahe die Gasentwicklung aus Gründen, die spätere Untersuchungen darlegen sollen.

Wir wollen noch kurz feststellen, daß beim Zusatz verschiedener Kaliumsalze der Fettsäuren zu den oben genannten Proteinaten sich die niedrigsten Glieder (vom Formiat bis zum Kaproat) hinsichtlich der Inaktivierung ebenso verhalten wie Kochsalz.

Von der Kapronsäure aufwärts wird aber die Zersetzung von H_2O_2 vermehrt. (Das ist unserer Meinung nach der Tatsache zuzuschreiben, daß mit dem Erreichen des Kaprylates die Salze bei den hier herrschenden Wasserkonzentrationen aus Lösungen in Wasser übergehen in die hydratisierten Seifen, die den gleichen physikalisch-chemischen Zustand der Hydratation aufweisen wie die Proteinat-Fermente. (34)

2. Kasein als Katalase (35)

Wie das Fibrin, so kann auch das Kasein durch besondere chemische Behandlung dahin gebracht werden, Katalase-Eigenschaften anzunehmen. Die Versuchsbedingungen gleichen den schon beim Fibrin besprochenen. Der Ausgangsstoff wurde wie folgt hergestellt: 12,5 g Kasein (Harris) werden über Nacht in 15 cm³ Wasser eingeweicht. Dann werden 10 cm³ n NaOH zugesetzt. Es entsteht eine dicke Paste. Wenn diese mit Wasser auf 150 cm³ verdünnt wird, enthält sie ungefähr halb so viel Protein wie das gleiche Volumen des für die früheren Versuche benutzten „Standard-Fibrins" (36).

Tabelle 11

Die Experimente zeigen, daß Kaseinat nur durch Alkalisierung katalytisch wirksam wird.

Glas	Mischung *)	cm³ Gas nach: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	10 cm³ Na Kaseinat + 35 cm³ H_2O (Kontrolle)	0	0	0	0	0	0
2	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n NaOH	55	90	120	150	170	195
3	10 cm³ Na Kaseinat + 33 cm³ H_2O + 2 cm³ 2n NaOH	73	135	185	230	270	300
4	10 cm³ Na Kaseinat + 32 cm³ H_2O + 3 cm³ 2n NaOH	100	170	227	275	315	350
5	10 cm³ Na Kaseinat + 31 cm³ H_2O + 4 cm³ 2n NaOH	120	210	270	320	360	390

Die Kontrollen zeigten, daß die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nicht nur von der Alkalizugabe abhing. Reines Alkali in der gleichen Konzentration wie in Mischung 2 ergab die folgenden Gasmengen:

2	3	15	20	25	30

Tabelle 12

Die Experimente zeigen die Beziehung der Alkalikonzentration zur katalytischen Wirksamkeit des Alkali-Kaseinats.

Glas	Mischung	cm³ Gas nach: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.	24 Std.
1	10 cm³ Na Kaseinat + 35 cm³ H_2O (Kontrolle)	0	0	0	0	0	0	0
2	10 cm³ Na Kaseinat + 33 cm³ H_2O + 2 cm³ 2n NaOH	25	90	120	150	180	200	510
3	10 cm³ Na Kaseinat + 31 cm³ H_2O + 4 cm³ 2n NaOH	42	150	210	255	290	325	510
4	10 cm³ Na Kaseinat + 29 cm³ H_2O + 6 cm³ 2n NaOH	100	180	240	275	310	335	520
5	10 cm³ Na Kaseinat + 27 cm³ H_2O + 8 cm³ 2n NaOH	125	190	235	265	285	300	500

*) Die Tatsache, daß jedes Glas 5 ccm 30% Wasserstoffsuperoxyd enthält, ist aus dieser und den folgenden Tabellen der Abkürzung halber ausgelassen.

Tabelle 13

Das Experiment zeigt das Verhältnis der Konzentration des Kaseinats zur katalytischen Wirksamkeit des Alkali-Kaseinats.

Glas	Mischung	cm³ Gas entwickelt nach: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	20 cm³ Na Kaseinat + 24 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH	35	65	95	120	150	170
2	15 cm³ Na Kaseinat + 29 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH	30	60	85	105	130	150
3	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH	30	50	70	95	115	130
4	5 cm³ Na Kaseinat + 39 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH	30	50	70	85	100	112
5	2,5 cm³ Na Kaseinat + 41,5 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH	25	40	60	70	90	100

Tabelle 14

Das Experiment zeigt verschiedene Grade katalytischer Wirksamkeit, wenn das Kaseinat durch verschiedene Alkalien alkalisiert wird.

Glas	Mischung	cm³ Gas nach: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	10 cm³ Na Kaseinat + 35 cm³ H_2O (Kontrolle)	0	0	0	0	0	0
2	10 cm³ Na Kaseinat + 35 cm³ n/25 NH_4OH	6	25	40	55	65	75
3	10 cm³ Na Kaseinat + 35 cm³ n/25 NaOH	12	35	52	65	80	100
4	10 cm³ Na Kaseinat + 35 cm³ n/25 KOH	20	45	60	80	90	110
5	10 cm³ Na Kaseinat + 35 cm³ n/25 $Ca(OH)_2$	0	0	0	0	0	0
6	10 cm³ Na Kaseinat + 35 cm³ n/25 $Ba(OH)_2$	0	0	0	0	0	0

Tabelle 15

Das Experiment zeigt den zunehmend inaktivierenden Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit alkalisierter Kaseinate mit der Zugabe steigender Mengen von Neutralsalzen.

Glas	Mischung	cm³ Gas nach: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.	105 Min.
1	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH (Kontrolle)	10	35	55	70	90	100	115
2	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,1442 KCl	10	25	45	60	80	90	100
3	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,2884 KCl	10	25	40	55	70	82	95
4	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,4326 KCl	4	20	35	50	60	75	85
5	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,5768 KCl	2	10	30	40	50	60	70

Tabelle 16

Einfluß verschiedener Säureradikale auf die katalytische Wirksamkeit alkalisierter Kaseinate.

Glas	Mischung	cm³ Gas nach: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	75 Min.	90 Min.
1	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH (Kontrolle)	22	45	70	87	105	120
2	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,0194 KSCN	32	60	80	100	115	130
3	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,0244 $KClO_3$	22	40	60	80	100	112
4	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,0202 KNO_3	22	40	60	78	100	112
5	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,013 KCN	10	25	42	57	70	85
1	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH (Kontrolle)	35	75	95	120	135	155
2	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,0332 KJ	105	190	255	305	345	375
3	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,012 KH_2AsO_4	40	70	100	120	120	160
4	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,0196 $KC_2H_3O_2$	35	70	90	110	135	155
5	10 cm³ Na Kaseinat + 34 cm³ H_2O + 1 cm³ 2n KOH + 0,0162 KCNO	35	60	80	90	118	130

Na-Kaseinat allein zersetzt H_2O_2 nicht.

Tab. 11 zeigt diese Tatsache, wie auch die Aktivierung des Kaseinats zu Katalase nach Zugabe von Alkali. Tab. 12 zeigt ein p_H-Optimum für die „Fermentwirkung". Es liegt bei einer Alkali-Konzentration, die unter der von Mischung 5 liegt. Das Verhältnis der „Ferment"konzentration zur Wirksamkeit ist in Tab. 13 dargestellt.

Einen weiteren Beweis dafür, daß der Grund für die Zersetzung des H_2O_2 nicht nur in der Kaseinatkonzentration oder im p_H-Werte der Gemische oder in deren Alkalität zu suchen ist, liefert die Tab. 14. Hier wurden äquivalente Mengen verschiedener Alkalien angewandt. Ammoniumhydroxyd ist deutlich weniger wirksam als Natrium- oder Kaliumhydroxyd. Alle drei liegen aber weit über den Kalzium- und Bariumhydroxyden, die stark inaktivierend wirken.

Wie der Zusatz steigender Mengen eines Neutralsalzes (KCl) zu aktiven Kaseinaten deren Fähigkeit zur H_2O_2-Zersetzung vermindert, zeigt Tab. 15.

Die Wirkung verschiedener Säurereste zeigt Tab. 16. Um den Bericht nicht unnötig auszudehnen, stellen wir nur noch fest, daß wir in oft wiederholten Versuchsreihen fanden, daß die inaktivierende Wirkung verschiedener Säure- oder Basenreste der allgemeinen Regel gehorcht, die eben schon für das Fibrin mit „Katalase-Wirkung" gefunden wurde. Z. B. ergaben fünf Ansätze, die gleiche Na-Kaseinat-Mengen mit gleichen KOH-Mengen enthielten, nach Zusatz von Bariumchlorid keine Gasentwicklung. Das gleiche gilt für Kalziumchlorid. Eine Ausnahme von der Regel, daß Erd- und Schwermetalle die Zersetzung von H_2O_2 hemmen, zeigte sich am Beispiel des Quecksilbers. Quecksilber(2)chlorid v e r m e h r t e die zersetzende Wirkung des Kaseinats gegenüber H_2O_2.

3. Diskussion

Mit den beschriebenen Experimenten glauben wir gezeigt zu haben, daß Eiweißkörper durch geeignete Behandlung mit Alkali in Systeme verwandelt werden können, die sich in jeder Weise verhalten wie natürliche „Katalase" aus Gewebsextrakten. An sich inaktiv, beschleunigen Fibrin und Kasein die H_2O_2-Zersetzung, sobald sie in geeigneter Weise mit Alkali behandelt werden. In der Terminologie der Fermentchemie bedeutet das die Umwandlung eines Profermentes in ein Ferment oder die Feststellung eines charakteristischen p_H-Wertes für eine fermentative Wirksamkeit. Die beschriebenen Systeme sind in der gleichen niedrigen Konzentration aktiv, in der auch die anerkannten Katalasen aktiv sind. Säuren vermindern oder vernichten die Fähigkeit zur H_2O_2-Zersetzung bei den Fibrinaten und Kaseinaten in der gleichen Weise wie bei den Standard-Katalase-Extrakten (37). Schließlich kann man sagen, daß diese Proteinat-Systeme in dem gleichen „unendlichen" Maße chemische Wirkungen hervorzubringen vermögen, wie die „Fermente" der Biochemiker. Alle Salze verringern die Aktivität, und wo spezifische Salzwirkungen beim Studium der Katalase gefunden werden, da ist auch die Analogie zu den Proteinaten mit Katalase-Eigenschaften wieder vollständig.

Wenn auch große Unterschiede entstehen zwischen den Ergebnissen der einzelnen Forscher auf diesem weiten Gebiete (sie sind ohne Zweifel zurückzuführen auf die Verschiedenheit der Herkunft und der Behandlung ihrer Katalase), so stimmen sie doch in den wesentlichen Punkten überein. So erweist sich Ammonium immer als hemmend. Die Alkalimetalle erweisen sich als am wenigsten „giftig", ihnen folgen in ansteigender Reihe die alkalischen Erden (38) und die schwereren Metalle (39). Eine ähnliche Übereinstimmung der Wirkungen auf Katalase und auf die Fibrinate und Kaseinate besteht für die Reihe der Säurereste. Die Halogene hemmen dabei am wenigsten, verschiedene „schwache" organische Säuren nehmen eine Mittelstellung ein, und die Sauerstoffsäuren erweisen sich im allgemeinen als am deutlichsten „giftig".

Wir vermuten ganz natürlich, daß die beschriebenen Veränderungen der Aktivität eines Proteinats mit Veränderungen seines kolloiden Zustands verbunden sind, wie sie durch Veränderungen in seiner Umgebung zustandekommen (Temperatur, saure oder alkalische Reaktion, Salzgehalt usw.). Das Protein darf weder zu wasserlöslich werden (wie nach Behandlung mit Ammoniak), noch auch zu wenig hydratisiert und quellbar (wie nach Behandlung mit Schwermetallen). Größte Wirksamkeit ist mit höchstem Hydratationsgrad verbunden, nicht etwa mit dem höchsten Dispersitätsgrad (in molekularer Lösung wird das Protein wieder inaktiv). Diese Feststellung bestätigt, was Fodor (40) in seiner Erörterung über den physikalischen Zustand aller Fermente nachdrücklich betont hat. Aber unsere Ergebnisse bringen einen weiteren Beitrag zu dem Gegenstand, über den schon lange debattiert wird. Die Mehrzahl der Forscher kam zu dem Schluß, daß die meisten Fermente Proteine sein müssen. Waentig und Gierisch (41) betonen das besonders für die Katalase. Dem stimmen auch wir zu. Als solche werden sie dann vertraute Teile in der Struktur der lebendigen Substanz, mit anderen Worten: jener gequollenen hydratisierten Masse, die als Protoplasma bekannt ist.

VIII. Proteinate als Oxydasen (42)

Die vorhergehenden Seiten haben gezeigt, daß käufliche Fibrin- und Kaseinpräparate — an sich inaktiv — durch Behandlung mit Alkali aktiviert werden können, so daß sie sich verhalten wie gleiche Mengen von Katalase, die aus lebenden Zellen extrahiert wurde. Damit wurde augenfällig, daß „Fermente", „Enzyme" oder „organische Katalysatoren" Eiweiße sind, und daß die lebendige Substanz nicht ein System ist, das Fermente enthält, sondern daß das System „lebendige Substanz" selbst Ferment ist. Eine ältere Stütze für diese Anschauung bietet folgendes: (1) die reinsten Fermente, die jemals isoliert wurden, sind kristallisierende Proteine (43), während die am wenigsten reinen, die man manchmal als Kohlehydrate angesehen hat, doch noch Stickstoffreaktionen geben. (2) die inaktivierenden Schwermetalle („Antiseptika") koagulieren Eiweiß, sie desolvatisieren es. Die Temperaturen der Hitzeinaktivierung (besonders 45° und 65° C) von Fermentsystemen in vitro und in vivo stimmen gut überein mit den Temperaturen, bei denen die beiden Proteinklassen, die den Hauptanteil des Protoplasmas ausmachen, die Globuline und Albumine, eindeutig und plötzlich koaguliert werden.

Die folgenden Abschnitte schildern Versuche, die zeigen, wie Laborpräparate von Proteinen (besonders Milchkasein und -Albumin) dazu gebracht werden können, Oxydase-Eigenschaften anzunehmen.

1. Experimente

Oxydase haben wir in den folgenden Versuchen nachgewiesen mit einem Gemisch von Alphanaphthol und salzsaurem Paraphenylendiamin, das bekanntlich einen deutlichen Farbumschlag zeigt, der auf Oxydation (zu Indophenol) beruht. Die beiden Stoffe haben praktisch das gleiche Molekulargewicht und konnten deshalb jeweils aus frischen Lösungen mit gleichem Prozentgehalt frisch gemischt werden. Frisch hergestellt (aus einer 1 proz. alkoholischen Lösung von Alphanaphthol und einer 1 proz. wässerigen Lösung von Paraphenylendiamin) hat eine 0,04 proz. Lösung eine blasse Bernsteinfarbe. Im oxydierten Zustand schlägt der Farbton nach Violett-Purpur um. Bringt man die Lösung in Portionen von 5 ccm in Reagensgläser, ohne sie zu schütteln, so verändert sie sich tagelang nicht. Die Oxydation durch Luft ist also unbedeutend. Wird der Oxydationsprozeß aber durch Anwesenheit von Oxydase (wie die aus Kartoffeln, Gemüsen und tierischem Gewebe extrahierbaren) beschleunigt, so wird die Lösung allmählich dunkler. Nach einer Stunde ist das schon deutlich, nach 24 Stunden so stark, daß das Reaktionsgemisch undurchsichtig dunkel ist.

Gelatinöses Na-Kaseinat (hergestellt durch Behandeln von 12,5 g Kasein mit 15 ccm Wasser und 10 ccm n NaOH) verhält sich qualitativ und quantitativ ebenso wie Oxydase.

Gibt man in einer Reihe von Gläsern zu der Indikatormischung dieses Na-Kaseinat, so erscheint die Färbung in wenigen Minu-

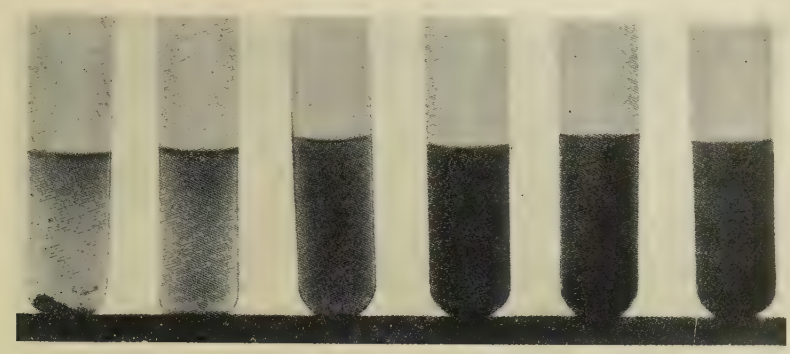


Abb. 6 Steigende Mengen Na-Kaseinat in allen Gläsern außer dem ersten von links
Deutliches Fortschreiten der Farbtiefe von links nach rechts

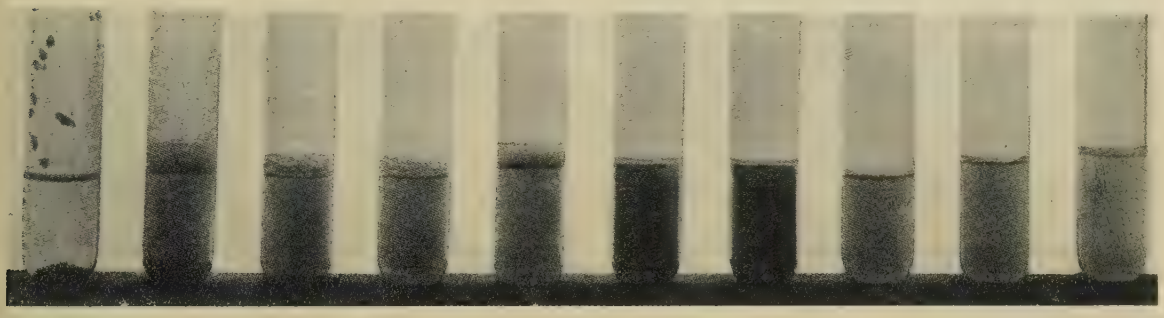


Abb. 7 Gleiche Mengen Kasein mit steigenden Mengen NaOH (1. Glas links ist Vergleich ohne Kasein)
Fortschreitende Farbtiefe bis zu einem Optimum in der Mitte der Reihe

ten. Die Geschwindigkeit der Reaktion wächst mit der Menge des zugesetzten Kaseinates.

Versuchsanordnung:

Von der Indikatormischung kommt in jedes der 6 Gläser so viel, daß nach Auffüllen auf 5 ccm eine 0,04 proz. Lösung entsteht. Dem ersten Glas (als Kontrolle) wird nichts zugefügt, den nächsten Gläsern 1—5 cm^3 einer 5 proz. Lösung des Kaseinats in 0,9 proz. Kochsalzlösung. Alle Gläser werden auf gleiches Volumen mit der Kochsalzlösung aufgefüllt. Mit anderen Worten: Wir haben ein Proteinat-Hydrat in „physiologischer" Kochsalzlösung. (Kochsalzlösung statt Wasser wird verwendet, um die Hydrolyse zu unterdrücken.) Der Farbumschlag in Blau beginnt beinahe augenblicklich und wächst in der Gläserreihe proportional der zugesetzten Kaseinmenge und mit der Zeit (siehe Abb. 6). Die anfänglich leicht erkennbaren Unterschiede der Farbtiefe verschwinden jedoch allmählich, so daß in 24 Stunden alle Gläser praktisch die gleiche Farbtiefe zeigen. Damit ist für dieses Kaseinat-Präparat die Gültigkeit des Gesetzes der katalytischen Wirksamkeit erwiesen, das besagt, daß bei kurzer Versuchsdauer eine Beziehung besteht zwischen „Ferment"-Menge und Umsatz, daß aber über lange Versuchszeiten die Menge des Umgesetzten unabhängig ist von der Menge des „Fermentes".

Die Aktivität des Kaseinats ist abhängig von seinem kolloiden Zustand. Unbehandeltes Kasein ist inaktiv und beeinflußt den Indikator nicht. Erst nach der Behandlung mit Alkali wird das Präparat aktiv. Bei biologischen Oxydaseuntersuchungen verwendet man als Salz gewöhnlich Natriumcarbonat. Gewöhnlichem Kasein zugegeben, wirkt es ähnlich wie die oben beschriebene Behandlung mit Natronlauge. Gewöhnlich gibt man als Grund für die Verwendung von Natriumcarbonat an, daß man damit den p_H-Wert den Forderungen der Fermentreaktion angleichen wolle. In Wirklichkeit geschieht dabei mehr, und der Eingriff ist tiefer: Das Natriumcarbonat setzt das Kasein zum Natrium-Kaseinat-Hydrat um, und dieses wirkt nun katalytisch.

Die 9 Gläser in Abb. 7 enthalten gleiche Kaseinmengen und steigende Mengen n NaOH. Nach einer Stunde bildete sich eine gelatinöse Masse. Hierauf wurde in jedes Glas das Indikatorgemisch in 0,9 proz. NaCl-Lösung gegeben. Die Farbumschläge zeigt das Photo, das nach drei Stunden gemacht wurde. Die Neutralisation des Kaseins in den verschiedenen Gläsern betrug 20, 40, 60 usw. bis 200% des gesamten Alkalibindevermögens des

Kaseins. Nach drei Stunden hatte also die Bildung von Indophenol mit jeder Alkalizugabe zugenommen bis zu einem Maximum, hinter dem sie wieder absank. Das Maximum liegt bei einer NaOH-Menge, die dem 1,2-fachen des vollen Alkali-Bindevermögens entspricht.

In der Ausdrucksweise der Fermentchemie heißt das: Es gibt ein „Alkalitäts"-Optimum für die „Oxydase"-Aktivität. Die Tatsache wird bestätigt durch Versuche über die Wirkung eines Säurezusatzes. Gibt man einem solchen aktiven Kaseinat Säuren in steigenden Mengen zu, so nimmt die Aktivität in der gleichen Weise ab, wie nach Säurezugabe zu Gewebsoxydase. Genügende Säuremengen unterdrücken den Farbumschlag vollständig. Auch die Milchsäure macht keine Ausnahme. Diese Tatsache ist wichtig; denn hauptsächlich Milchsäure entsteht postmortal in den Geweben, und sie kann als Grund dafür angesehen werden, daß tierische Gewebe nach dem Tode aufhören, sich selber zu oxydieren.

Natrium macht den größten Teil der Basen aus, die in den lebenden Zellen an Eiweiß gebunden sind. Wie wirkt sich der Ersatz durch Ammonium, Kalium, Kalzium oder durch eines der noch schwereren Metalle aus auf die „Oxydase"-Eigenschaften der Proteinat-Hydrate? Alle vermindern die Aktivität. (Unserer Meinung nach, weil die ersten Proteinate ergeben, die zu wasser-„löslich" sind, und die letzten, weil deren Proteinate zu wenig hydratisiert sind.) (44) Es spielt dabei keine Rolle, wie der Ersatz einer Base durch eine andere im Proteinat zustande gekommen ist. Es ist gleichgültig, ob die Basen-Proteinate direkt hergestellt worden sind oder etwa durch Umsetzen der Natrium-Proteinate mit einem entsprechenden Neutralsalz. Die Hemmung der Aktivität ist in beiden Fällen gleich und erfolgt in der gleichen Reihenfolge. Und doch erklärt der optimale Hydratationsgrad allein nicht alles. Die Säure-Proteine, wie Kaseinchlorid oder auch Kaseinlaktat usw., sind stark hydratisiert, aber sie blauen den Indikator nicht.

Oxydase-Extrakte aus biologischem Material werden gewöhnlich als „Lösungen" in Wasser bezeichnet. Wenn Na-Kaseinat als ein ähnliches System angesprochen wird, dann ist die Bezeichnung als „Lösung" irreführend. Das „Ferment" muß man sich vorstellen als Dispersion eines noch hydratisierten Kolloids. Als Beweis kann die Tatsache gelten, daß ein aktives Na-Kaseinatgel nach dem Verdünnen mit Wasser weniger aktiv ist als nach Verdünnung mit 0,9 proz. NaCl-Lösung. Das Kochsalz bewirkt 1. Unterdrückung der Kaseinathydrolyse, 2. die Erhaltung der Hydrat-Form des Kaseinats. Diese Erklärung wird noch gestützt durch die Beobachtung der Hitzeeinwirkung auf ein „Ferment" oder auf Natrium-Kaseinat. Kocht man ein natürliches Ferment oder Natriumkaseinat in Wasser, so vernichtet man die Aktivität praktisch vollständig. Kochen in „physiologischer" Kochsalzlösung schädigt die Aktivität viel weniger.

Kurz sei noch berichtet, daß solche Stoffe, die aus biologischem Material gewonnene Oxydasen „vergiften", in der gleichen Weise auch die Aktivität des Na-Kaseinates zerstören. Alle Sulfide z. B. hemmen in beiden Fällen. Weiter hemmen folgende Stoffe in dieser Reihenfolge: Borsäure, Oxalsäure, Phenol und Salizylsäure (selbst nach der Korrektur, die nötig ist, um ihre Säureeigenschaften auszuschließen), Formaldehyd und Toluol. Toluol hemmt vollständig. Na-Albuminat (aus Milchalbumin) wirkt qualitativ wie Natrium-Kaseinat, seine „Oxydase"-Aktivität ist aber nur halb so groß.

Die beschriebene oxydative Wirksamkeit scheint das Vorhandensein eines wirklichen Eiweißmoleküls vorauszusetzen; denn alle Aminosäuren, die wir durchgeprüft haben, erwiesen sich als inaktiv (Aminoessigsäure, Alanin, Leucin, Tyrosin, Histidin).

Zusammenfassung:

Alte Sammlungspräparate von Kasein und Milchalbumin können durch Behandlung mit Alkali in einen kolloiden Zustand gebracht werden, der ihnen die gleichen „Oxydase"-Eigenschaften verleiht (der den Farbumschlag der Alphanaphthol-Paraphenylendiamin-Lösung ebenso katalysiert), wie sie die Oxydasen haben, die aus pflanzlichem oder tierischem Material gewonnen wurden. Die Einwirkung von Temperatur, von Säuren und Alkalien, von Fermentgiften auf die Proteinat-Systeme führt zu den gleichen Veränderungen wie bei den natürlichen Oxydasen.

(Schluß folgt)

Optische und röntgenographische Untersuchungen an der vollsynthetischen Perlon-Faser*)

Von E. Kordes (Jena), F. Günther (Freiberg/Sa.), L. Büchs (Jena) und W. Göltner (Jena)

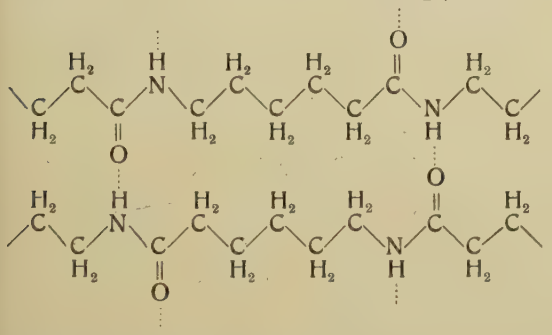
Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1950)

I. Optische Untersuchungen [Verfaßt von E. Kordes (Jena)]

A) Einleitung

Die vollsynthetische Perlon-Faser, die sich durch ihre besonderen Festigkeitseigenschaften auszeichnet, hat chemisch im wesentlichen folgende Zusammensetzung[1]).



Zwischen den C=O-Gruppen und den N-Atomen gegenüberliegender Moleküle bilden sich höchstwahrscheinlich durch Vermittlung der H-Atome der NH-Gruppen Wasserstoffbrücken aus.

Das Rohperlon enthält von dem Kondensationsprozeß her stets noch gewisse Mengen von ε-Aminokaprolactam, das aus dem inneren Anhydrid der ε-Aminokapronsäure entsteht. Außerdem enthält Perlon noch gewisse kleinere Mengen Wasser. Das Lactam vermag sich im Perlon nachzubilden. Entfernt man durch Wässern das überschüssige Lactam aus dem Perlon, so gelingt dies nur bis zu einem Gleichgewicht zwischen Perlon und neugebildetem Lactam. Die Perlon-Faser ist also in chemischer Hinsicht kein ganz einheitlicher Stoff. Dazu kommt noch, daß die Molekulargröße der kondensierten ε-Aminokapronsäure, des eigentlichen Perlons, wie bei den synthetischen Hochpolymeren meist üblich, je nach den Bedingungen verschieden und nicht einheitlich ist.

Die Perlonfaser wird bekanntlich in der Technik dadurch erhalten, daß man geschmolzenes Perlon durch feine Düsen preßt und den gebildeten Faden mit einer bestimmten Geschwindigkeit von der Düsenöffnung abzieht.

Das geschmolzene Perlon kann man, wie R. Gabler[2]) gezeigt hat, nicht glasig erhalten. Beim Unterschreiten seiner Schmelztemperatur von 220° C entstehen spontan in sehr großer Zahl Kristallisationskeime, die zur Entglasung führen. Die kleinen Perlonkriställchen sind deutlich doppelbrechend.

Jedoch erhält man beim Abziehen einen klaren Faden, der unter dem Polarisationsmikroskop im Ganzen zwar eine gewisse Doppelbrechung zeigt, wie man sie auch von anderen natürlichen und künstlichen Fasern her kennt, ohne daß irgendwelche (doppelbrechende) Kriställchen zu erkennen sind.

In der Technik wird der abgezogene Perlonfaden noch nachverstreckt und erhält hierdurch seine hochwertigen mechanischen Eigenschaften.

B. Konoskopische Untersuchung von Borsten-Querschnitten

Um die optischen Eigenschaften näher zu untersuchen, wurden von Perlon-Borsten mit dem Mikrotom Querschnitte angefertigt. Bei konoskopischer Betrachtung zeigen sie überraschenderweise ein deutliches optisches Achsenbild, wie man es bei optisch-zweiachsigen Einkristallen beobachtet.

Qualitativ ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Art des optischen Interferenzbildes und der Größe der Abzugsgeschwindigkeit bzw. der Höhe der Nachverstreckung. Borsten, die mit kleinster, kaum merklicher Abzugsgeschwindigkeit gewonnen sind, verhalten sich nahezu optisch isotrop und zeigen meist ein nur ganz verschwommenes Interferenzbild eines optisch negativen zweiachsigen Kristalls von sehr niedriger Doppelbrechung und mit großem Achsenwinkel. Bei zunehmender Abzugsgeschwindigkeit nimmt die Größe des Achsenwinkels in der Regel ab und geht schließlich durch Null. Mit weiter steigender Abzugsgeschwindigkeit nimmt sie wieder zu, hat nun aber positiven Charakter.

*) Die vorliegende Arbeit stellt eine Gemeinschaftsarbeit folgender drei Institute dar:
1. Perlon-Forschungslaboratorium der „Thüringischen Zellwolle" in Schwarza/Saale.
2. Physikalisch-chemisches Institut der Universität Jena.
3. Röntgenabteilung am Institut für Metallkunde der Bergakademie Freiberg/Sa.

Die erste Anregung zu dieser Arbeit ging von Herrn Dr. R. Gabler/Schwarza aus. Im weiteren Verlauf wurde die Arbeit besonders durch Herrn Dr. H. Wenderoth/Schwarza gefördert, dem wir auch viele fachliche Ratschläge und Anregungen verdanken.

[1]) Brill, R., Z. physik. Chem. (B) **53**, 61 (1943).

[2]) Gabler, R., Naturwiss. **35**, 284 (1948).

Bei hohen Graden der Nachverstrekkung strebt der positive Achsenwinkel anscheinend einer praktisch konstanten Größe zu. Mit zunehmender Verstreckung nimmt die Doppelbrechung der Borsten stark zu, erkennbar im konoskopischen Achsenbild an einer starken Zunahme der Interferenzfarben höherer Ordnung.

Die Untersuchung einer größeren Anzahl von Borstenquerschnitten ergab keinen eindeutigen quantitativen Zusammenhang zwischen der Größe und dem Vorzeichen des optischen Achsenwinkels einerseits und der Abzugsgeschwindigkeit und Nachverstreckung andererseits. Bei unverstreckten Borsten und ebenso bei sehr geringer Verstreckung und geringer Abzugsgeschwindigkeit ist der optische Achsenbalken im Interferenzbild wegen der geringen Doppelbrechung sehr breit und diffus. Auch ist das Achsenbild hierbei oft gestört. Die dreidimensionale Ordnung in der Borste ist noch sehr mangelhaft. Der Charakter des Achsenwinkels ist bei solchen Borsten negativ. Von einem Verstreckungsgrad von etwa 50—100% an wird das bisher diffuse Achsenbild klar und wenig gestört. Es ist dann positiv, und die Doppelbrechung ist auch ziemlich hoch. In diesem Zustand muß also eine relativ hohe kristalline Ordnung in der Borste erreicht sein, und tatsächlich zeigen Röntgendiagramme dieser Borsten auch schon eine recht gute Orientierung der kleinen Kriställchen im Faden an.

Die Lage der optischen Achsenebene wird von der Richtung des Schneidens der Borsten mit dem Mikrotom beeinflußt. Eine Vermessung einer sehr großen Anzahl von Borstenquerschnitten hat ergeben, daß die optische Achsenebene statistisch am häufigsten senkrecht zu den vom Mikrotommesser auf den Querschnitten erzeugten Rillen orientiert ist. Ein zweites wenig starkes Maximum der Häufigkeit wird bei paralleler Orientierung der optischen Achsenebene zu den Rillen beobachtet.

Die bisher geschilderten konoskopischen Beobachtungen wurden an Borstenquerschnitten mit einem Polarisationsmikroskop ohne Universaldrehtisch gemacht. Da die Querschnitte vielfach nicht genau senkrecht zur Längsachse der Borsten geschnitten waren, lagen sie im Präparat oft etwas schief zur Mikroskopachse. Damit hing ein großer Teil der Ungenauigkeit dieser Beobachtungen zusammen.

Doch führten Versuche mit einem Universaldrehtisch nach v. Federow zunächst auch nicht weiter wegen mangelhafter Auslöschungen in orthoskopischer Beleuchtung durch störende sekundäre Doppelbrechung an der Oberfläche der Querschnitte, die durch das Schneiden der Präparate verursacht war.

Nach Abschluß der übrigen Arbeit hatte jedoch einer von uns (E. Kordes) Gelegenheit, am Mineralogischen Institut der Universität Göttingen an einer Anzahl von Querschnittserien Messungen auf dem Universal-Drehtisch in konoskopischer Beleuchtung vorzunehmen. Diese wurden durch eine neue Optik ermöglicht, die im dortigen Institut von Herrn Prof. Dr. H. Schumann entwickelt worden ist.[3]) Mit dieser Optik konnte besonders bei etwas höheren Verstreckungsgraden direkt durch Einstellung der optischen Achsen im Interferenzbild auch bei den Perlonborsten der Achsenwinkel meist sehr gut bestimmt werden. Die Genauigkeit betrug hier etwa ±2—3 Grade. Bei sehr geringer Verstreckung wurde das Achsenbild allerdings so verschwommen, daß nur bei wenigen Präparaten eine Vermessung gelang. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 1 wiedergegeben. Es ist in Aussicht genommen, diese Messungen des optischen Achsenwinkels an einem größeren Versuchsmaterial zu ergänzen, um auf diese Weise vielleicht auch zu quantitativeren Zusammenhängen zwischen der Größe und dem Charakter des optischen Achsenwinkels einerseits und der Abzugsgeschwindigkeit und Verstreckung andererseits zu gelangen.

Aus Abb. 1 ist jedoch bereits zu erkennen, daß bei Verstreckung über etwa 100% der optische Achsenwinkel etwa + 10° bis + 25° beträgt. Bei geringer Verstreckung ist er dagegen sehr groß und negativ.

Daß es sich bei der Doppelbrechung der Perlonfasern nicht nur um die übliche Spannungsdoppelbrechung, sondern um eine tatsächlich durch innere quasikristalline Ordnung hervorgerufene Doppelbrechung handelt, konnte man an der Verteilung der Interferenzfarben erkennen. In einem Achsenbild eines normalen optisch zweiachsigen Kristalls beobachtet man in Diagonalstellung von den beiden Austrittspunkten der optischen Achsen nach der Mitte zu ein Ansteigen der Interferenzfarben.

Preßt man dagegen einen Glaswürfel zwischen zwei Klemmen, so erhält man zwar zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen auch ein Interferenzbild, das dem eines op-

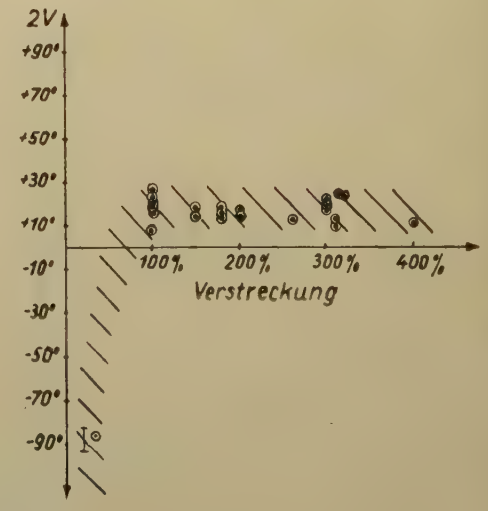


Abb. 1 Einfluß der Verstreckung auf den opt. Achsenwinkel bei Perlon-Borsten

[3]) Herrn Prof. Dr. H. Schumann und dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. C. W. Correns, danke ich auch an dieser Stelle, daß sie mir die Durchführung dieser Messungen in Göttingen ermöglichten.

tisch zweiachsigen Kristalls sehr ähnlich ist; die Verteilung der Interferenzfarben ist jedoch eine durchaus andere.

Das Interferenzbild wurde umso klarer und schärfer, je größer die Nachverstrekkung der Borste war. Aus dem Auftreten eines mehr oder weniger einheitlichen Achsenbildes darf man schließen, daß die Perlon-Borsten unter diesen Bedingungen einen kristallinen Aufbau haben. Wie die Röntgenuntersuchung (siehe weiter unten) ergeben hat, handelt es sich jedoch bei den mit nicht zu großer Abzugsgeschwindigkeit bzw. mit sehr geringer Nachverstreckung erhaltenen Perlon-Borsten um nur recht unvollkommenes kristallines Material mit erst beginnender Einregelung der Kriställchen in die Faserrichtung. Man erhält bei solchen Borsten meist noch Pulverdiagramme mit Debye-Scherrer-Ringen, auf denen nur eine schwache Sichelbildung zu erkennen ist.

Trotz dieser noch geringen Regelung der Kriställchen erkennt man bereits deutliche bzw. recht starke Doppelbrechung der Fasern und ein optisches Achsenbild. Wie auch schon andere Forscher festgestellt haben, ist hier die optische Methode offenbar bedeutend empfindlicher als die röntgenographische[3a]).

Da es sich bei Perlon um Kristalle handelt, die vermutlich monokline Symmetrie haben[4]), so werden sie sich bei zunehmender Gefügeregelung unter dem Einfluß erhöhter Abzugsgeschwindigkeit oder Nachverstreckung allmählich dreidimensional zu ordnen beginnen. Dies wird zur Folge haben, daß in den Querschnitten von Perlonborsten mit zunehmender Ordnung konoskopisch immer deutlicher ein Achsenbild zu erkennen ist, als ob die Borste ein Einkristall wäre. In Wirklichkeit besteht sie offenbar nur aus einem Haufwerk mehr oder weniger dreidimensional geordneter kleinster Kriställchen, zwischen denen bei mechanisch nur schwach beanspruchten Borsten noch Bereiche nichtkristalliner Substanz zwischengelagert sein dürften.

Diese optischen Beobachtungen gaben Veranlassung, die Perlonfasern mit optischen Methoden und zugleich auch röntgenographisch näher zu untersuchen. Es sollte versucht werden, den Zusammenhang zwischen der Art der Herstellung, d. h. zwischen Abzugsgeschwindigkeit sowie Höhe der Nachverstreckung und dem Feinbau der Perlonfaser aufzuklären.

Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich im allgemeinen auf monofile Seiden und Borsten, die allein abgezogen waren. Es hatte sich nämlich im Verlauf zahlreicher Versuche herausgestellt, daß die Seidenfäden eines Cords, die alle aus einer Düse mit vielen Öffnungen gemeinsam abgezogen und gemeinsam als Cord nachverstreckt waren, zu keinen gut reproduzierbaren Meßergebnissen führten. Dies hängt damit zusammen, daß die verschiedenen Einzelfäden eines Cords beim Verstrekken kaum jemals alle im gleichen Maße verstreckt werden.

C) Untersuchungen an Perlon-Seiden

(Experimentell bearbeitet von L. Büchs).

a) Lichtbrechung der Seidenfäden in Abhängigkeit vom Verstrekkungsgrad

Die Lichtbrechung n_D der Perlonfasern wurde nach der bekannten Einbettungsmethode von Fr. Becke bestimmt.

Bei den üblichen Perlonseiden schwingt die größere Lichtbrechung n_γ stets parallel zur Faserlängsrichtung, die niedrigere Lichtbrechung n_α stets senkrecht zu dieser Richtung.

Bei der Verstreckung der Seidenfasern steigt n_γ, während n_α gleichzeitig sinkt. Die Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ nimmt daher bei der Verstrekkung erheblich zu.

In Abb. 2 ist das Ergebnis dieser Messungen dargestellt. Die gemessene Lichtbrechung ist nicht in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad selbst,

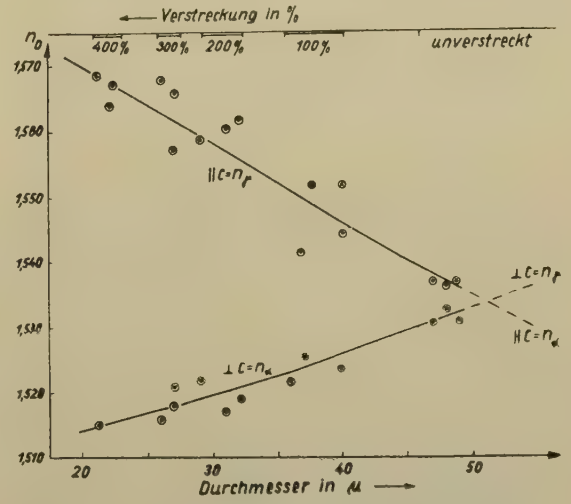


Abb. 2 Einfluß der Verstreckung auf die Lichtbrechung bei Perlon-Cord-Seiden

[3a]) Vgl. z. B. F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, 138 und 306 (1941).

[4]) Nach R. Brill sind die Perlonkristalle wahrscheinl. monoklin. [Vgl. [1])].

sondern vom Durchmesser der Faser wiedergegeben (gemessen mit dem Okularmikrometer). Der Verstreckungsgrad bezieht sich nämlich stets auf die gesamte Länge, die Lichtbrechung mißt man dagegen an einer bestimmten Stelle der Faser. Da die Verstreckung nicht über die gesamte Länge in gleichem Maße erfolgt, sondern insbesondere bei niederen Verstreckungsgraden hier und da dickere Stellen verbleiben, kann die Verlängerung der Gesamtfaser kein genaues Maß für die Verstreckung der beobachteten Stelle der Faser abgeben.[5])

Eine Extrapolation der in Abb. 2 wiedergegebenen Kurven für n_γ und n_α nach größeren μ-Werten, also nach noch kleinerer Verstreckung (bzw. geringerer Abzugsgeschwindigkeit), würde zu einer Überschneidung der Kurven, d. h. zu einer Umkehrung der Lage von n_γ und n_α führen. Bei zu geringer mechanischer Deformation der Fäden würde demnach die Schwingungsrichtung von n_γ (der größeren Lichtbrechung) senkrecht und die von n_α parallel zur Faserrichtung sein. Im Querschnitt konoskopisch betrachtet würde dies eine Umkehrung des optischen Charakters ergeben, wie er bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurde. Die direkten Messungen der Lichtbrechung an Fasern bestätigen demnach voll und ganz die konoskopischen Beobachtungen an Querschnitten. Letztere Beobachtungen sind also nicht etwa nur durch den Schneidevorgang bzw. durch hierbei erfolgende sekundäre Deformation hervorgerufene Effekte.

b) Doppelbrechung der Seidenfäden in Abhängigkeit von der Verstreckung und Abzugsgeschwindigkeit.

Die Bestimmung der Doppelbrechung durch getrennte Ermittlung von n_γ und n_α, wie im vorigen Abschnitt, ist sehr zeitraubend und umständlich. Sehr schnell kann man jedoch die Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ direkt mit Hilfe eines Kompensators bestimmen. Hier wurde der Kompensator nach Berek der Firma E. Leitz, Wetzlar, benutzt. Gearbeitet wurde mit weißem Licht. Der mit dem Berek-Kompensator ermittelte Gangunterschied Γ liefert nach der bekannten Gleichung

$$\Gamma = d\,(n_\gamma - n_\alpha) \qquad (1)$$

die gesuchte Doppelbrechung. Die Schichtdicke d stellt hier die Faserdicke bzw. den Durchmesser der praktisch kreisrunden Faser dar.

Es wurde zunächst die Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Verstreckungsgrad untersucht. Solche Untersuchungen sind bekanntlich in den letzten Jahren an anderen Hochpolymeren bereits von zahlreichen Forschern durchgeführt worden.

Zu diesem Zweck wurden Proben einunderselben monofilen Perlonseiden im unverstreckten Zustand und nach der Verstreckung gemessen. Verstreckt wurde um 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 und 400%. Gemessen wurden die Seiden stets nach Entspannung. Als Maß der Verstreckung wird in Abb. 3 wiederum der Durchmesser der Fäden angegeben. Die Messungen wurden insgesamt an 7 monofilen Seiden durchgeführt. Sie ergaben immer dasselbe Bild. Bei allen Seidenfäden stieg die Doppelbrechung, in Übereinstimmung mit dem vorherigen Abschnitt, mit zunehmender Verstreckung, also mit abnehmendem Durchmesser. Im Bereich der vorliegenden Messungen erhält man eine lineare Abhängigkeit der Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ vom Durchmesser. (In Abb. 3 sind die an drei monofilen Seiden erhaltenen Ergebnisse nebeneinander wiedergegeben). Ein Teil der in Abb. 3 bei monofilen Seiden auftretenden Streuung der Meßwerte wird dadurch verursacht, daß die Seidenfäden über ihre Länge nicht überall gleichmäßig in ihrer Dicke und Doppelbrechung sind.[6]) (Die Messungen an Cord-Seiden ergaben dasselbe Bild, nur streuten hier die Werte erheblich).

Bei den Perlon-Seiden steigt der Gangunterschied der Fasern bei der Verstreckung mit abnehmender Dicke sehr stark an. Hieraus folgt bereits, daß die Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ bei der Verstrekkung sehr stark zunimmt. Daß dieser Effekt nicht nur auf Spannungsdoppelbrechung beruht, sondern vielmehr durch erhöhten Ordnungszustand innerhalb der Fasern verur-

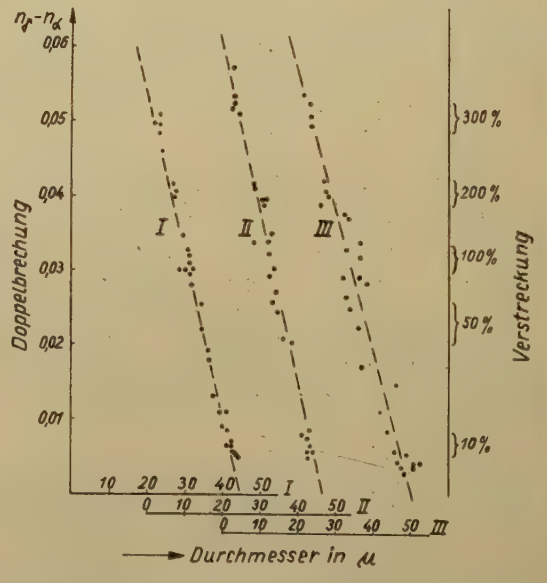


Abb. 3 Einfluß der Verstreckung auf die Doppelbrechung monofiler Perlon-Seiden

[5]) Näheres hierüber siehe in der Dissertation von L. Büchs, Jena 1949. (Die in Abb. 1 wiedergegebenen Meßwerte zeigen eine beträchtliche Streuung, da sie nicht an monofiler, sondern an Cord-Seide gewonnen wurden. Siehe oben).

[6]) Spezielle Untersuchungen hierüber siehe L. Büchs, Dissertation (Jena 1949).

sacht wird, zeigten bereits oben die Interferenzbilder der Borsten-Querschnitte.

Hinsichtlich der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Verstreckung gelangte bereits Ohara[5a]) an Nylon-Fasern zu ähnlichen Ergebnissen. Er hat jedoch die Messungen der Doppelbrechung nur an verstreckten Seiden in gespanntem und entspanntem Zustand durchgeführt. Angaben über die Größe des Verstreckungsgrades und über die Spinnbedingungen fehlen bei ihm, so daß ein genauerer Vergleich seiner Ergebnisse mit den unserigen nicht möglich ist.

Wegen der sehr großen Empfindlichkeit der Messungen der Doppelbrechung mit dem Kompensator erzeugen bereits geringe Schwankungen in der Herstellung der Fäden eine große Streuung der Doppelbrechung*).

Die Perlonseiden werden üblicherweise mit einer Geschwindigkeit von 340m/min von der Düse abgezogen. Die mit dieser Abzugsgeschwindigkeit gewonnenen Fäden werden dann nachverstreckt. Es sollte daher auch festgestellt werden, welchen Einfluß die Abzugsgeschwindigkeit auf die Doppelbrechung des noch unverstreckten, d. h. nicht nachverstreckten Fadens hat.

Bei der „Verstreckung" und beim „Abziehen" handelt es sich bekanntlich um physikalisch durchaus verschiedene Vorgänge. Bei der „Verstreckung" vollzieht sich eine Reckung des bereits verfestigten Fadens.

Beim „Abziehen" handelt es sich dagegen um ein Herausziehen des Fadens aus der flüssigen Schmelze durch die Düse, wobei außerdem noch eine geringe Reckung des gerade erhärteten Fadens hinzukommt.

Es wurden auch Seiden untersucht, die nahezu ohne jede Zugwirkung aus den Düsen erhalten waren. Diese „gespritzten" Seiden zeigten trotz gleicher Düsenöffnung (250 μ) infolge von Stauungseffekten vielfach ungleichmäßige Dicke (93 bis 330 μ). Die dickeren Partien waren trübe und erwiesen sich unter dem Polarisationsmikroskop als sehr fein-körnig, ungeregelt polykristallin. Die dünnen gespritzten Seiden (93—103μ) waren klar, und ihre Doppelbrechung konnte bereits mit dem Kompensator gemessen werden. Mitunter beobachtete man jedoch auch klare, optisch völlig isotrope Partien. Bei mittlerer Dicke (112 bis 234μ) beobachtete man bei „gespritzten" Seiden neben mikroskopisch polykristallinen Bereichen auch solche mit unter dem Mikroskop klarer, deutlich doppelbrechender Faser.

Die von Hand mit sehr geringer Kraft von den Düsen abgezogenen Fäden waren bereits größtenteils klar und durchsichtig. Ihr Durchmesser betrug 90 bis 114μ. Ihre Doppelbrechung war sehr gering, jedoch meßbar. Die optischen Schwingungsrichtungen waren bei diesen Fäden: $n_\gamma \perp$ und $n_\alpha \parallel$ zur Faserachse; also umgekehrt wie bei den verstreckten Fäden. Diese Feststellung wurde später an Borsten bestätigt und entsprach auch den in der Einleitung erwähnten Beobachtungen über den Wechsel des optischen Charakters der Achsenbilder von Borstenquerschnitten. Nachträgliche Verstreckung führt zum selben Verhalten wie bei verstreckten Seiden.

Auch bei den im technischen Betriebe erhaltenen unverstreckten Seiden kann man bei ungleichmäßigem Durchmesser mitunter beide Orientierungen von n_γ und n_α und dazwischen isotrope Streifen beobachten.

Also muß bei einer bestimmten Größe der Abzugsgeschwindigkeit oder der Verstreckung eine optische Umorientierung in der Faser erfolgen.

Der Einfluß der Größe der technischen Abzugsgeschwindigkeit auf die Doppelbrechung unverstreckter monofiler Seiden wurde in einer größeren Versuchsserie er-

---

[5a]) Ohara, K., Z. wiss. Mikroskopie **57**, 129 (1940); **58**, 451 (1941).

*) Die bei Perlon gefundene und in Abb. 3 dargestellte Abhängigkeit der Doppelbrechung Δn vom Durchmesser 2 r der Fäden läßt sich durch die Gleichung

$$\Delta n = a\,(r_0 - r) \qquad (2)$$

(r_0 = Radius des nicht doppelbrechenden Fadens vor der Verstreckung)

wiedergegeben.

$a \cdot r_0$ stellt die maximale Doppelbrechung dar, die man bei hohen Verstreckungsgraden bei dem Faden schließlich erreichen kann. Üblicherweise stellt man in der Literatur die Doppelbrechung in Abhängigkeit von dem Verstreckungsverhältnis $\varphi = \frac{l_0 + \Delta l}{l_0}$ dar (hier bedeutet l_0 die Länge des Fadens ohne Doppelbrechung vor der Verstreckung). Obige Gleichung nimmt für diesen Fall (wenn man Unabhängigkeit der Dichte von der Verstreckung voraussetzt) folgende Gestalt an:

$$\Delta n = a \cdot r_0 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\varphi}}\right) = (\Delta n_{\max} \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\varphi}}\right) \qquad (3)$$

Die zugehörige Kurve hat demnach die Gestalt einer „Sättigungskurve". Bei geringen Verstreckungen, etwa bis $\varphi = 1{,}5$ oder 2,0 kann man bei Perlon näherungsweise Δn proportional $(\varphi - 1)$ setzen. In diesem Bereich geringerer Dehnungen folgen demnach Perlonfäden der auch bei anderen Hochpolymeren schon vielfach beobachteten Gesetzmäßigkeit, die durch F. H. Müller (l. c.) theoretisch abgeleitet wurde.

Im Bereich extrem geringer Doppelbrechung, also bei extrem geringer Dehnung bzw. innerer Ordnung des Fadens, hört jedoch die Gültigkeit obiger Gleichung (2) bzw. (3) auf. Zeigt doch ein isotroper Faden bei geringster Strekkung zunächst negative Doppelbrechung, die erst bei zunehmender Streckung positiven Charakter annimmt. Auch diese Erscheinung dürfte sich vermutlich mit den von F. H. Müller benutzten Vorstellungen erklären lassen.

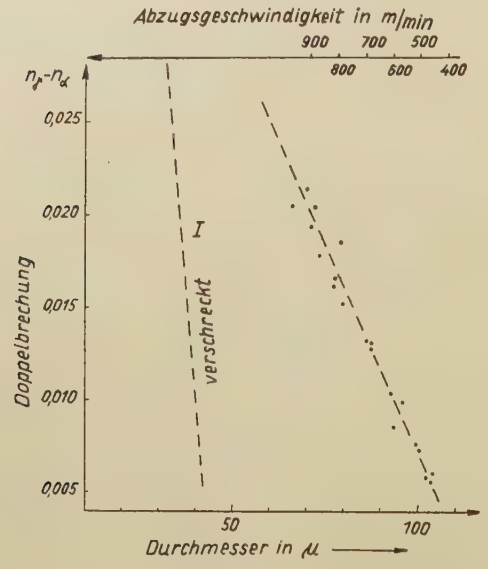


Abb. 4 Einfluß der Abzugsgeschwindigkeit auf die Doppelbrechung unverstreckter monofiler Perlon-Seiden

mittelt. Die Fäden wurden mit folgenden Geschwindigkeiten abgezogen: 390, 490, 590, 680, 780, 900 und 1000 m/min. Das Ergebnis dieser Messungen ist aus Abb. 4 zu ersehen. Hier ist, wie bei der Verstrekkung, als Maß der Abzugsgeschwindigkeit der Durchmesser des Fadens in μ an der beobachteten Stelle benutzt worden. Außerdem sind in Abb. 4 oberhalb der Kurve die jeweiligen Abzugsgeschwindigkeiten angegeben.

Überträgt man aus Abb. 3 die Kurve I gestrichelt maßstäblich in Abb. 4, so erkennt man, daß die Nachverstrekkung der erstarrten kalten Faser einen stärkeren Anstieg der Doppelbrechung zur Folge hat als die Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit. Bei der Nachverstreckung erfolgt also offenbar eine stärkere Erhöhung der inneren Ordnung als durch Vergrößerung der Abzugsgeschwindigkeit. Hinsichtlich der Veränderungen im Feinbau der Fasern ist die Wirkung in beiden Fällen jedoch ähnlich. Wie die Röntgenaufnahmen ergeben (siehe weiter unten), bedeuten hohe Abzugsgeschwindigkeiten in ihrer Wirkung auf den Feinbau einen Übergang zur Verstreckung.

c) Einfluß des Temperns auf die Doppelbrechung.

Zur Prüfung des Einflusses der Wärmebehandlung auf die Doppelbrechung der Seiden wurde folgender Versuch durchgeführt. Die Seidenprobe wurde in einem elektrischen Ofen in einem Glasrohr, durch das sauerstoffreies vorgewärmtes CO_2 durchgeleitet wurde, innerhalb einer halben Stunde auf 195°C erwärmt (Schmelztemperatur von Perlon 220°C) und 2 Stunden bei dieser Temperatur getempert. Das Tempern wurde bei den meisten Proben nochmals wiederholt. Die Bestimmung der Doppelbrechung der getemperten Fäden ergab besonders bei den nicht verstreckten, also vor dem Tempern nur schwach doppelbrechenden Fäden einen deutlichen Anstieg der Doppelbrechung.

Die in der Faser bereits vor dem Tempern vorhandenen submikroskopischen Kristallite sind offenbar bei der erhöhten Temperatur auf Kosten der ungeordneten nicht kristallinen Zwischensubstanz gewachsen. Sie sind zwar immer noch submikroskopisch klein geblieben, doch wird durch sie die gesamte Doppelbrechung der Faser vergrößert.

D. Untersuchungen an Perlon-Borsten

[Experimentell bearbeitet von L. Büchs[7]) und W. Göltner[8])]

Um die Vorstellung, die durch Beobachtungen und Messungen an Perlon-Seiden gewonnen worden waren, zu bekräftigen, wurden ähnliche Untersuchungen an Perlon-Borsten angestellt.

Im Perlon ist immer noch ein gewisser Prozentsatz an nichtpolymerisiertem ε-Aminokapronsäurelactam enthalten (siehe Einleitung). Die Seiden werden in der Technik aus einem Perlon hergestellt, bei dem dieses Lactam durch Extraktion bis auf einen Rest von 3—5 Gew.% entfernt wurde. Die Borsten werden dagegen für gewöhnlich aus nicht extrahiertem Perlon hergestellt (mit einem Gehalt von 10—12 Gew.% Lactam). Zu nachfolgenden Versuchen wurden die Borsten sowohl aus extrahiertem, als auch aus nicht extrahiertem Material gewonnen.

Die Borsten wurden unter dem Mikroskop sowohl quer zur Längsrichtung, wie in den vorausgegangenen Abschnitten die Seiden, als auch vermittels von Querschnitten in Richtung der Faserachse beobachtet. Letztere Beobachtungen waren an Perlon-Seiden nicht durchführbar, da der Durchmesser der Seiden zu gering ist.

In mancher Hinsicht wurden an den Borsten die gleichen Beobachtungen wie an den Seiden gemacht. Die größere Dicke der untersuchten Borsten (von 500 μ bis 3 mm) gegenüber der von Seiden (meist etwa 20 bis 50 μ, bei den gespritzten Seiden bis 330 μ Durchmesser) bedingte aber bei den Borsten z. T. auch neuartige Erscheinungen.

Die konoskopischen Untersuchungen an Borsten-Querschnitten, die die optischen

[7]) Büchs, L., Dissertation (Jena 1949).
[8]) Göltner, W., Diplomarbeit (Jena 1950).

Achsenbilder wie bei Einkristallen ergaben und den Ausgangspunkt dieser gesamten Untersuchungen bildeten, sind bereits im Abschnitt B behandelt worden.

Im folgenden werden daher Beobachtungen über die Doppelbrechung von Perlonborsten mitgeteilt.

Die nur gespritzte, also nicht abgezogene Borste ist in der Regel trübe. Unter dem Mikroskop erweist sie sich als ungeregelt polykristallin. Je größer die Dicke, umso trüber die Borste. Die Doppelbrechung ist jedoch bei diesen Borsten — infolge des gegenüber den Seiden wesentlich größeren Durchmessers — schon deutlich durch das Auftreten von Interferenzfarben I. Ordnung erkennbar. Quer zur Längsrichtung der Borsten ist die Verteilung der Interferenzfarben sehr ungleich. Am Rande treten meist höhere Interferenzfarben auf trotz geringerer Schichtdicke, im Innern niedrigere Farben. Die gespritzten Borsten enthalten also oft einen Kern mit niedrigerer Doppelbrechung. Querschnitte solcher Borsten (Abb. 5) zeigen unter dem Polarisationsmikroskop einen Kern, der polykristallin ist. Eine genauere Betrachtung ergibt, daß der Kern meist dendritisch kristallisiert ist. Der kristalline Kern ist vielfach, wie auch in Abb. 5, nicht genau konzentrisch gelegen.

Die schnelle Abkühlung am Rande der Borste verhinderte hier ein stärkeres Wachsen der Kristallkerne. Im Innern der Borsten war dies jedoch möglich[9]). Unterschied der Doppelbrechung zwischen Kern und Außenrand ist auch schon an amorphen Fäden, z. B. aus Polystyrol, beobachtet worden, vgl. u. a. F. H. Müller, l. c. S. 160. Zonaren Aufbau von Perlonborsten hat auch F. Sauerwald (Halle) beobachtet (persönl. Mitteilung).

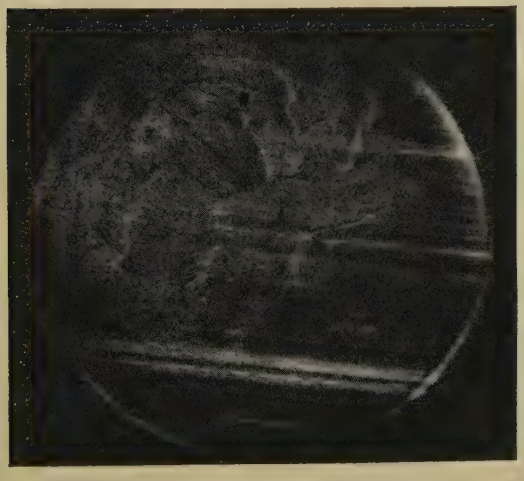


Abb. 5 Querschnitt einer Perlon-Borste mit kristallinem Kern

[9]) Weitere interessante morphologische Beobachtungen siehe bei L. Büchs, Diss. (Jena 1949) und in einer demnächst erscheinenden weiteren Mitteilung.

a) Einfluß der Abzugsgeschwindigkeit auf die Doppelbrechung unverstreckter Borsten

Untersucht wurden hierbei Borsten aus nichtextrahiertem Material. Die Spinnbedingungen waren folgende:

Abzugsgeschwindigkeiten in m/min.
40, 60, 90, 120 und 150
bei einer Düsenöffnung von 1,2 mm Durchmesser und gleichbleibender Förderleistung.

Bei allen gewählten Abzugsgeschwindigkeiten konnte optisch ein Rand und ein Kern unterschieden werden. Mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit nimmt jedoch die Stärke der Randzone zugunsten der des Kerns ab. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 150 m/min ist der Rand gegenüber dem Kern nur noch sehr schmal.

Bei Abzugsgeschwindigkeiten von 40 und 60 m/min schwingt sowohl im Rand als auch im Kern n_γ senkrecht zur Faserlänge. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 90 min schwingt n_γ im Kern wie vorhin senkrecht, in der Randzone dagegen nunmehr parallel zur Faserlänge. In den mit 120 und 150 m/min abgezogenen Borsten schwingt dagegen sowohl im Kern als auch in der Randzone n_γ parallel zur Längsrichtung der Faser. Diese Beobachtungen fügen sich sehr gut in die Ergebnisse der Abschnitte B und Ca sowie Cb ein.

Die Doppelbrechung der Randzone ist hier stets größer als die des Kerns. Mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit vergrößert sich die Doppelbrechung, wie wir dies bereits bei den Seiden beobachtet haben.

Die Orientierung der kleinsten submikroskopischen Teilchen, die die Doppelbrechung hervorruft, ist also in der Außenzone größer als im Kern.

b) Einfluß der Verstreckung auf die Doppelbrechung

Im nachfolgenden wurden die oben erwähnten Borsten bekannter Abzugsgeschwindigkeit (40 bis 150 m/min) nachverstreckt. Da vor allem die Umorientierung von n_γ gegenüber der Längsrichtung der Borste beobachtet werden sollte, und diese voraussichtlich bereits bei sehr geringen Verstrekkungen erfolgt, wurden die Borsten nur in geringem Maße verstreckt (um 10, 20, 30

und 50%). Bei den meisten untersuchten unverstreckten Borsten war n_γ in der Randzone zunächst senkrecht zur Längsrichtung der Faser orientiert. Bei allen Borsten wurde jedoch bereits bei geringen Verstrekkungsgraden (bis höchstens 50%) eine Umorientierung von n_γ in Faserrichtung bei Kern und Rand erreicht.

Die Doppelbrechung der Borsten steigt, ebenso wie bei den Seiden, mit der Verstreckung sehr stark an.

Die bisher besprochenen Untersuchungen bezogen sich stets auf die Doppelbrechung der Fasern im ungespannten Zustand. Spezielle Versuche mit einer für diese Zwecke hergestellten auf den Mikroskoptisch montierbaren Verstreckungsvorrichtung ergaben, daß die Perlonfaser, wie zu erwarten war, im gespannten Zustand stets eine deutlich höhere Doppelbrechung hat als nach der Entspannung.

Der Grad der inneren Orientierung ist bei den unverstreckten Borsten gegenüber den unverstreckten Seiden viel geringer. Dies erkennt man an der geringen Doppelbrechung der unverstreckten Borsten, die zwischen 0,00008 und 0,00286 gegenüber 0,0030 bis 0,0049 bei unverstreckten Seiden liegt. Diese niedrigere Doppelbrechung wird hervorgerufen durch die üblicherweise viel geringere Abzugsgeschwindigkeit der Borsten (40 bis 150 m/min gegenüber der von Seiden: 275 bis 1000 m/min). Bei ähnlicher Abzugsgeschwindigkeit ist jedoch auch die Doppelbrechung unverstreckter Borsten und Seiden ähnlich, wie folgendes Beispiel angenähert zeigt:

	Abz.-Geschw.	$n_\gamma - n_\alpha$	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\text{Abz.-Geschw.}}$
Borste	150 m/min	0,00180	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
Seide	275 m/min	0,00245	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$

c) Einfluß des Temperns auf die Doppelbrechung von Perlonborsten

Die Temperversuche an Perlon-Borsten wurden mit derselben Apparatur und in derselben Weise (sauerstoffreie Atmosphäre) durchgeführt, wie oben bei den Seiden beschrieben.

Die Versuchstemperatur betrug 200—205° C (Schmelztemperatur von Perlon 220° C). Zur Messung dienten Borsten, die aus extrahierten Schnitzeln hergestellt waren. Die jeweiligen verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten waren bekannt.

Zunächst wurde nur die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Dauer des Temperns verfolgt. Getempert wurde insgesamt bis zu 23 Stunden. Zwischendurch wurden in Abständen von einigen Stunden Proben aus dem Ofen genommen und ihre Doppelbrechung bestimmt. Die Doppelbrechung stieg bei allen Borsten mit der Dauer des Temperns deutlich an. Exakte Gesetzmäßigkeiten ließen sich jedoch nicht feststellen. In der Regel stieg in den ersten Stunden des Temperns die Doppelbrechung wesentlich stärker an als nach etwa 10-stündigem Erhitzen.

Die bisherigen Versuche waren an abgezogenen aber unverstreckten Borsten durchgeführt worden. Nunmehr wurden die Borsten um 20 bis 75% verstreckt und dann ebenfalls bei 200 bis 205° C getempert. Weiter konnte nicht verstreckt werden, da man bei 100% Verstreckung bereits nach 2 Stunden Tempern bei den Borsten Gangunterschiede erzielte, die über den Meßbereich des Berek-Kompensators hinausgingen.

Die verstreckten Borsten ergaben nach dem Tempern stets höhere Werte der Doppelbrechung als die unverstreckten Borsten. Bei Borsten mit geringer Abzugsgeschwindigkeit (bei unseren Versuchen 40 und 60 m/min) wird durch Verstreckung und Tempern die Doppelbrechung stärker erhöht als bei bereits mit größerer Geschwindigkeit abgezogenen Borsten. So zeigten z. B. Borsten mit 40 und 60 m/min Abzugsgeschwindigkeit bei Verstreckung um 50 und 75% und nachfolgender Temperung einen deutlichen Anstieg der Doppelbrechung, während Borsten mit höherer Abzugsgeschwindigkeit unter den gleichen Bedingungen der Verstreckung und des Temperns nur einen ganz geringen Anstieg der Doppelbrechung ergaben. Die Zunahme der Doppelbrechung hängt also vom Grad der Vororientierung vor dem Tempern, also von der Abzugsgeschwindigkeit und der Verstreckung ab.

Beim Tempern machte sich ein deutliches Entweichen von Lactam und Wasser bemerkbar. Das Röntgendiagramm der nicht getemperten Borsten ergab tatsächlich das Vorhandensein von Lactam (siehe weiter unten), obwohl die Borsten aus extrahierten Schnitzeln gesponnen worden waren. Dies erklärt sich dadurch, daß das Lactam beim Umschmelzen der Perlon-Schnitzel, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, neu entsteht.

Es muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der oben beschriebene Anstieg der Doppelbrechung beim Tempern durch das Absublimieren von Lactam aus der Borste beim Tempern verursacht wurde. Zur Klärung dieser Frage wurden Borsten zur Entfernung des Lactams gewässert und wieder getrocknet. Die optischen Messungen vor und nach dem Wässern ergaben, daß

die Doppelbrechung durch das Wässern herabgesetzt wurde.

Hiermit ist erwiesen, daß der Anstieg der Doppelbrechung beim Tempern nicht etwa durch das Absublimieren von Lactam, sondern durch die Erhöhung der inneren Ordnung der Borste verursacht wurde. Hat doch bereits L. G. Wallner[10]) röntgenographisch gezeigt, daß beim thermischen Vorbehandeln von Perlon im gespannten Zustand eine Verbesserung des Gitters und ein Wachsen der Kristallite erfolgt.

Die hier mitgeteilten Beobachtungen über den Einfluß des Temperns auf die Doppelbrechung vorher verschieden stark verstreckter Perlonseiden und -borsten stehen in gutem Einklang mit den Ergebnissen einer Veröffentlichung von W. Brenschede[10a]), die erst nach Abschluß dieser Arbeit erschienen ist. W. Brenschede hat in erster Linie die ebenfalls leicht kristallisierenden Fäden von Polyurethan untersucht, zugleich aber einige entsprechende Kurven des Einflusses des Temperns auf die Doppelbrechung bei Polyaminocapronsäure mitgeteilt. W. Brenschede benutzte zur Erklärung dieser Effekte und ebenso des Einflusses der Verstreckung auf die Doppelbrechung Vorstellungen, die mit den von F. H. Müller (l. c.) benutzten im wesentlichen übereinstimmten.

II. Röntgenographische Untersuchungen [Verfaßt von F. Günther (Freiberg/Sa.)]

Die im ersten Teil (s. S. 23) beschriebenen optischen Phänomene, welche zumeist an Proben ohne besondere äußere morphologische Kennzeichen wahrgenommen wurden, sowie das gelegentliche Auftreten regelrechter Kristallite sind bereits Anzeichen dafür, daß Perlon als ein hochpolymerer Körper mit einem gewissen Ordnungszustand der Makromoleküle angesprochen werden muß. Es lag daher nahe, die lichtoptischen Versuche durch röntgenographische Untersuchungen zu ergänzen, um so ein möglichst umfassendes Bild vom strukturellen Aufbau dieses Stoffes zu gewinnen.

A. Ordnungszustand und Röntgeninterferenzbild

1. Im Röntgeninterferenzbild von Perlon, welches unter den üblichen technischen Bedingungen hergestellt und keinen mechanischen Beanspruchungen unterworfen wurde, sind normalerweise zwei mäßig scharfe Debye-Scherrer-Ringe zu beobachten, wobei die innere Linie die größere Intensität besitzt (vgl. Abb. 6a).

Aus den dazugehörigen Glanzwinkeln ergeben sich nach der Braggschen Gleichung Netzebenenabstände von $4{,}3_6$ bzw. $3{,}6_9$ Å. Nach Brill[11]) handelt es sich hierbei um Reflexionen an den Ebenen (200) und (020) bzw. (220); letztere beide Interferenzen fallen zusammen. Die genannten Flächen verlaufen parallel zur Längsrichtung der Makromoleküle, wobei (020) so orientiert ist, daß darin die zwischen benachbarten Molekülen wirksamen Wasserstoffbrücken liegen. Besonders häufig findet man derartige Beugungsdiagramme bei unverstreckten Borsten vor.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß in den Proben zahlreiche submikroskopisch kleine Bereiche mit gitterartiger Molekülanordnung vorhanden sein müssen, welche regellos über alle Richtungen des Raumes verteilt sind.

2. Dicke Borsten zeigen, wenn sie ohne Abzug hergestellt, also nur gespritzt wurden, einen deutlich kristallinen Kern (s. S. 29). Perlonkriställchen werden gleichfalls beim langsamen Abkühlen von Schmelzen oder durch vorsichtiges Eindampfen von Lösungen (z. B. Perlon in Benzylalkohol) erhalten.

a) Die Interferenzdiagramme derartiger Präparate (vgl. Abb. 6b) ähneln meistens denjenigen des unter normalen Bedingungen im technischen Betrieb hergestellten Perlons. Auch hier tauchen die beiden bereits erwähnten intensiven Reflexe wieder auf. Außerdem aber sieht man folgendes:

1. Die Interferenzlinien sind merklich schärfer.
2. Das Röntgendiagramm ist linienreicher.
3. Das Intensitätsverhältnis der beiden stärksten inneren Debye-Scherrer-Ringe (200) und (020) bzw. (220) ist umgekehrt wie beim normalen Perlon; die Lage bleibt jedoch unverändert.

Eine Auflösung der Debye-Scherrer-Ringe in einzelne Interferenzpunkte, wie sie bei genügend grobkörnigem Material[12]) zu beobachten ist, konnte nie festgestellt werden. Demnach scheinen größere Perlonkristalle nicht vorzukommen. Bei den gelegentlich im Mikroskop oder unter der Lupe sichtbaren „Kristalliten" dürfte es sich somit um Konglomerate aus relativ kleinen, miteinander ver-

[10]) Wallner, L. G., CA 49 II 296.

[10a]) Brenschede, W., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 191 (1950).

[11]) Brill, R., J. prakt. Chemie **161**, 49 (1942); vgl. ferner Fußn. [1]).

[12]) Korngröße ca. 10^{-3} bis 10^{-2} mm und darüber.

wachsenen Individuen handeln. Die im Verhältnis zum normalen technischen Perlon störungsfreiere Ausbildung der zu Gittern geordneten Bereiche und ihre etwas größeren Abmessungen bedingen die bessere Linienschärfe und das Auftreten von Reflexen höherer Ordnung.

b) Von der Düse ohne jeden Zug abgenommene Borsten sind zuweilen undurchsichtig und erwecken den Eindruck, als ob sie kristallin wären. Das Röntgendiagramm einer solchen Probe zeigt Abb. 6c. Es enthält im Gegensatz zum Fall a nur eine Interferenz[13]), die von 4,17 Å Netzebenenabstand herrührt. Die große Schärfe dieser Linie spricht für den kristallinen Charakter der Probe. Andererseits folgt aus der gegenüber Fall a völlig veränderten Form des Beugungsbildes, daß feinbauliche Unterschiede zwischen normalem Perlon und den hier erwähnten kristallinen Borsten bestehen müssen.

Zur Deutung des Interferenzbildes kann man eine Identität der Netzebenenabstände d_{200}, d_{020} und d_{220} annehmen, wie dies z. B. von Brill (a. a. O.) für die Struktur der Polyamide bei höheren Temperaturen erfolgt ist; dadurch wird eine Verschmelzung der beiden sonst getrennten Perlonreflexe möglich. Voraussetzung hierfür ist, daß die Makromoleküle in einem senkrecht zu ihrer Längsachse durch das Kristallgitter geführten Schnitt die Ecken gleichseitiger Dreiecke besetzen. Unter Zugrundelegung von 4,17 Å Netzebenenabstand für jede der drei oben genannten Gitterebenen errechnet sich dann die Entfernung zwischen benachbarten Molekülen zu:

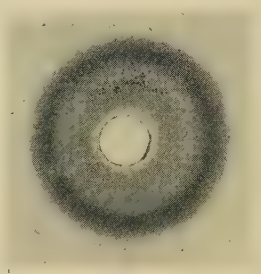
$$a = \frac{4{,}17}{\sin 60^0} = 4{,}82 \text{ Å}.$$

Dieser Wert steht im Einklang mit den Versuchsergebnissen von Brill.

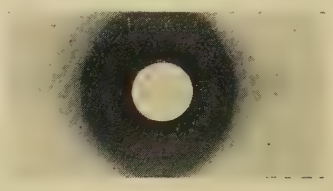
3. Gelegentlich besteht das Röntgendiagramm nur aus einer einzigen, breiten und ziemlich verwaschenen Interferenzlinie (vgl. Abb. 6d), welcher 4,2 Å Netzebenenabstand entsprechen[14]). Beugungsdiagramme dieses Charakters treten vor allem bei Borsten auf, die mit ganz kleinen Geschwindigkeiten von der Spinndüse abgezogen wurden.

Das Interferenzbild ähnelt also in solchen Fällen sehr stark dem einer Flüssigkeit. Wir bezeichnen diese Proben als „röntgenamorph" und wollen darunter verstehen, daß innerhalb der dem röntgenographischen Untersuchungsverfahren gezogenen Genauigkeitsgrenze[15]) keine Kristallite mehr nachweisbar sind. Es wird jedoch die Frage offen gelassen, ob nicht doch noch eine gewisse, sich über allerkleinste Bezirke erstreckende Vorordnung der Moleküle vorhanden ist.

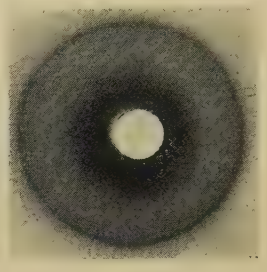
Im übrigen zeigen röntgenamorphe Proben entweder gar keine oder nur geringe optische Doppel-



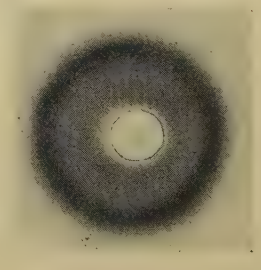
a) unverstreckte Borste, unter normalen Bedingungen hergestellt



b) Perlon aus Benzylalkohol umkristallisiert



c) kristalline Borste (gespritzt)



d) amorphe Borste

Abb. 6 Röntgendiagramme verschiedener Perlonproben (Sämtliche Aufnahmen wurden mittels Co-Strahlung angefertigt. Bei Aufnahme a u. d betrug der Abstand Probe - Film 36,8 mm, bei Aufnahme c 50 mm; das Diagramm b wurde in einer zylindrischen Debye-Scherrer-Kammer mit 57,2 mm ⌀ angefertigt.)

[13]) Da die Aufnahme nicht mit gefilterter Strahlung ausgeführt wurde, tritt neben der intensiven K_α-Interferenz noch die K_β-Linie schwach in Erscheinung.

[14]) Die Vermeßbarkeit ist wegen der großen Linienunschärfe relativ schlecht.

[15]) Voraussetzung für das Auftreten „kristalliner" Interferenzen sind Mindestkorngrößen zwischen 10^{-6} und 10^{-5} mm.

brechung (vgl. u.a. Teil I, Abschn. B). Amorphe Struktur mit denselben mittleren Entfernungen der beugenden Teilchen wurde von Aélion sowie von Baker und Fuller[16]) auch bei anderen Polyamiden gefunden.

Der amorphe Ring liegt im selben Glanzwinkelbereich wie die Interferenzlinie der kristallinen Borste. Daher ist zu erwägen, ob nicht in beiden Fällen Übereinstimmung in struktureller Hinsicht besteht und der verbreiterte Debye-Scherrer-Ring des „amorphen" Perlons nur als Folge einer sehr geringen Teilchengröße auftritt[17]). An Hand der vorliegenden Röntgenaufnahmen ist in diesem Punkte leider keine definitive Entscheidung möglich.

Für die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse, welche zwischen den Interferenzen der kristallinen Substanz (siehe Abschnitt 6b) und dem unter gewöhnlichen Bedingungen im technischen Betrieb hergestellten Perlon auftreten, sind zwei Gründe maßgebend. Zunächst hat man das technische Perlon als ein Gemisch aus mehr oder minder grobkristallinen Anteilen und aus röntgenamorphem Material anzusprechen. Es überlagert sich demzufolge der inneren, schwächeren (200)-Linie des kristallinen Gemengeanteils der von der amorphen Komponente herrührende Debye-Scherrer-Ring, was einen Schwärzungsanstieg zur Folge hat. An Hand des Intensitätsverhältnisses der beiden starken Perlonlinien müßte somit eine Abschätzung der Prozentgehalte an amorpher und kristalliner Substanz möglich sein[18]). Für Zellulose haben bereits Kast[19]) und Mitarbeiter entsprechende Untersuchungen durchgeführt.

Darüber hinaus ist nach Brill noch zu beachten, daß in derjenigen Richtung ein bevorzugtes Wachstum der Kristalle erfolgt, welche parallel zu den Wasserstoffbindungen verläuft. Im vorliegenden Falle betrifft das die [100]-Richtung. Im Röntgendiagramm tritt dadurch zu Beginn der Kristallisation die (200)-Interferenz besonders deutlich hervor. Mit zunehmender Kristallgröße wird schließlich auch in den übrigen Richtungen ein gewisser Mindestquerschnitt erreicht, wodurch die anderen Interferenzen gleichfalls stärker zur Geltung kommen. Sehr schlecht kristallisierte Proben müssen demnach eine weniger gut ausgebildete (020)-Linie als kristallines Perlon ergeben.

B. Mechanische Verformung

1. Nachverstreckung

Um den Einfluß des Reckgrades auf die Struktur von Perlon zu ermitteln, wurden Borsten mit 0%, 10%, 30%, 50%, 100% und 150% Verstreckung röntgenographisch untersucht. Einige bei der Durchstrahlung

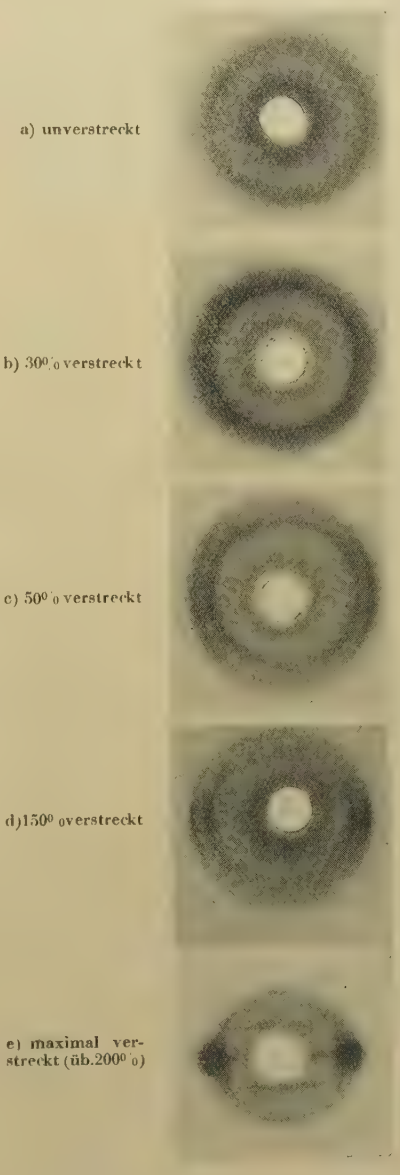


Abb. 7 Einfluß des Streckgrades auf die Form der Röntgeninterferenzen

[16]) Aélion, R., Ann. Chim. **3**, 41 (1948); W.O. Baker u. S.C. Fuller, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1120 (1943).

[17]) Die zwei normalerweise beim Perlon auftretenden Beugungslinien mit $d_1 = 4{,}36$ Å und $d_2 = 3{,}69$ Å (vgl. Abs. 2a) können wegen ihres geringen Glanzwinkelabstandes gleichfalls zu einem diffusen Ring zusammenfließen, wenn auf Grund der Teilchengröße eine genügende Linienverbreiterung eintritt. Aus Intensitätsgründen müßte das Schwärzungsmaximum dieses durch Überlagerung zweier Linien entstandenen Ringes der stärkeren (020, 220)-Linie näher liegen als der (200)-Interferenz. Da beim amorphen Perlon gerade das Gegenteil zu beobachten ist (der diffuse Ring befindet sich in nächster Nähe der inneren, (200)-Linie) kann der diffuse Charakter seines Beugungsdiagrammes auf diese Weise nicht gedeutet werden.

[18]) Eine photometrische Auswertung der Röntgenaufnahmen war uns bisher aus technischen Gründen nicht möglich, so daß diese Frage noch der weiteren Erklärung bedarf. In diesem Zusammenhang sei noch auf das kürzlich von P.H. Hermans anläßlich der Diskussionstagung „Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen" gehaltene Referat hingewiesen (Kolloid-Z. **120**), in welchem ausführlich auf die Bestimmung von kristallinen und amorphen Faseranteilen eingegangen und auch über Meßergebnisse nach neueren hierfür entwickelten Versuchsmethoden berichtet wurde.

[19]) Kast, W., L. Flaschner u. E. Winkler, Kolloid-Z. **111**, 1 (1948).

der Proben senkrecht zur Faserachse erhaltene Diagramme sind in Abb. 7a—e wiedergegeben.

a) Das unverstreckte Material liefert Interferenzringe mit verhältnismäßig geringer Schärfe und ziemlich gleichmäßiger Schwärzung, d. h. es besitzt noch keinen ausgeprägten kristallinen Aufbau. Die beiden verbreiteteren, aber immerhin deutlich voneinander unterscheidbaren Interferenzlinien sind jedoch ein Kriterium dafür, daß gerade das Anfangsstadium einer kristallinen Struktur erreicht ist, in welchem man sich kleinste kristalline Inseln mit relativ viel amorpher Zwischensubstanz vorzustellen hat.

b) Kleine Dehnungen bewirken zunächst nur eine Verschärfung der Interferenzlinien, ohne daß allzu starke Unterschiede in der peripheren Schwärzungsverteilung sichtbar werden. Die Röntgenaufnahme einer um 30% verstreckten Borste läßt allenfalls ganz geringe Sichelbildung erkennen.

Der Streckprozeß verursacht demnach in erster Linie eine Kornvergröberung, welche röntgenographisch in der erwähnten Interferenzlinienverschärfung zum Ausdruck kommt. Als Erklärung läßt sich anführen, daß beim Dehnen eine gewisse Parallelisierung der Kettenmoleküle erfolgt und damit die Möglichkeit des Einschnappens in den geordneten Gitterzustand über größere Bezirke gegeben ist. Mit wachsender Kristallitgröße muß daher auch der Anteil an amorpher Substanz sinken und die diffuse Untergrundschwärzung abnehmen, was tatsächlich beobachtet wurde. Die nur ganz geringe Ausbildung von Interferenzsicheln besagt, daß zunächst noch keine nennenswerte Regelung der kristallinen Bereiche erfolgt. Auch das spricht dafür, daß die kristallinen Bezirke anfänglich in verhältnismäßig viel amorphe Grundsubstanz eingebettet sind. Modellmäßig läßt sich übrigens zeigen, daß die Ausrichtung der Kristallite auf die Faserachse bei geringen Verformungen dann umso größer wird, je stärker ihr Volumen dasjenige der interkristallinen Substanz überwiegt.

c) Von 50% Verstreckung an tritt eine deutliche Sichelbildung ein, wobei die periphere Verbreiterung der Interferenzen ständig abnimmt[20]) und erst oberhalb 150% Dehnung ihren kleinsten Wert erreicht.

[20]) Diese Erscheinung ist nicht allein für Perlon charakteristisch, sondern sie tritt auch bei anderen hochpolymeren Stoffen auf.

Die Sichelbildung wird durch eine während des Streckvorgangs vonstatten gehende Ausrichtung der kristallinen Anteile parallel zur Dehnungsrichtung verursacht. Je höher der Reckgrad umso besser ist die Regelung.

Richtet man den Röntgenstrahl senkrecht zur Faserachse unter verschiedenen Azimutwinkeln auf eine stark gedehnte Probe, so ergibt sich stets dasselbe Interferenzbild. Andererseits zeigen sich bei der Durchstrahlung von Querschnitten hochverstreckten Materials parallel zur Faserachse keine Asterismen, sondern es tritt ein homogen geschwärzter, etwas verwaschener Interferenzring auf. Daraus muß geschlossen werden, daß durch den Streckprozeß zwar eine sehr gute Regelung der Kristallite bewirkt wird; ein Zusammenschluß zu einem Einkristall, wie es nach dem optischen Befund den Anschein haben könnte, kommt dabei aber nicht zustande. Wir haben hier vielmehr den Fall einer normalen Fasertextur mit rotationssymmetrischer Ausrichtung der Kristallite auf die Faserachse vorliegen.

Mit wachsender Dehnung vergrößert sich auch die Anzahl der im Interferenzdiagramm sichtbaren Reflexe; außerdem nimmt ihre Schärfe zu. Durch den Orientierungsprozeß wird demnach die Bildung störungsfreier, größerer Gitterbereiche begünstigt.

Ein Überblick über die im Faserdiagramm von hochverstreckten Proben auftretenden Reflexe nebst den dazugehörigen Netzebenenabständen und Translationsperioden ist in der nachstehenden Tabelle und durch Abb. 8 gegeben.

Tabelle 1

Auswertung des Röntgendiagrammes einer hochgestreckten Perlonfaser
(Primärstrahlrichtung ⊥ Faserachse)

Intensität	d (Å)	Indizierung		Translationsperiode ∥ Faserachse
Äquatorfläche				
st	4,36	A_1	200,	
sst	3,69	A_2	020, 220	
m-st	2,39	A_3	2$\bar{2}$0, 420	
ss	2,19	A_4	400	
s	2,00	A_5	240	
m	1,83	A_6	040, 440	
ss	1,59	A_7	42$\bar{0}$, 620*	
ss	1,32	A_8	260, 640*	

Intensität	d (Å)	Indizierung	Translationsperiode ‖ Faserachse
Schichtlinienreflexe**			
m	8,50	S_{z_1}	$T_{002} = 8{,}50$ Å
s	2,86	S_{y_1}	$T_{005} = 3{,}36$ Å*
st	2,31	S_{x_1}	
m	2,21	S_{x_2}	
s	2,12	S_{x_3}	$T_{007} = 2{,}52$ Å
ss	1,99	S_{x_4}	
sss	1,81	S_{x_5}	

* nicht sehr genau zu vermessen.

** Von der Angabe Millerscher Indizes wird abgesehen, weil der Meßfehler infolge der Reflexbreite ziemlich groß und damit die Eindeutigkeit der Indizierung in Frage gestellt ist.

Der Winkel zwischen der (200)- und der (020)-Ebene läßt sich aus den Netzebenenabständen $d_{(200)}$, $d_{(020)}$ u. $d_{(220)}$ nach folgender Beziehung berechnen:

$$\cos\gamma^+ = \frac{1}{2}\left(\frac{d_{020}}{d_{200}} + \frac{d_{200}}{d_{020}} - \frac{d_{020}\cdot d_{200}}{d^2_{220}}\right)$$

Aus den in obiger Tabelle angegebenen Werten errechnet sich γ^+ zu 66°.

Für die Abstände benachbarter Ketten in den beiden Achsenebenen (200) und (020) gelten die Beziehungen:

$$a = \frac{d_{200}}{\sin\gamma^+}; \quad b = \frac{d_{020}}{\sin\gamma^+}$$

Im vorliegenden Falle ist: a = 4,81 Å
b = 4,04 Å.

Nach den von Broser, Goldstein und Krüger[21]) entwickelten Modellvorstellungen über den Aufbau linearer Polyamide sind in den kristallinen Bezirken benachbarte Moleküle strukturell nicht identisch; vielmehr muß man die intermolekularen Abstände verdoppeln, um auf Gleichwertigkeit zu stoßen. Fernerhin deckt sich die Richtung der kristallograph. c-Achse mit derjenigen der Kohlenstoffketten. Die a-Achse steht senkrecht auf c, während a und c einen Winkel von 77,4° einschließen. Aus diesen Daten ergeben sich folgende Abmessungen der Elementarzelle:

$\alpha = 90°$
$\beta = 77{,}4°$
$\gamma = \arccos(\sin\beta\cos\gamma^*)$
$\gamma = 66{,}4°$

$a_0 = \frac{9{,}62}{\sin\beta} = 9{,}84$ Å
$b_0 = 8{,}08$ Å
$c_0 = 17{,}0$ Å

d) Im gleichen Maße wie die periphere Breite der Interferenzsicheln abnimmt, vollzieht sich eine Umkehr des Intensitätsverhältnisses zwischen dem (200)- und dem $\binom{(020)}{(220)}$-Reflex. Bei 30% Verstreckung ist der innere Debye-Scherrer-Ring ((200)) intensiver

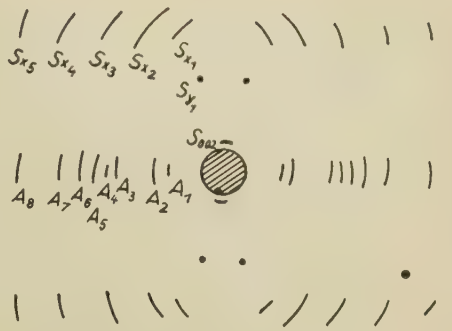


Abb. 8 Schema eines Faserdiagrammes von hochverstrecktem Perlon

als der äußere $\binom{(020)}{(220)}$. Nach 50% Dehnung konnte annähernde Gleichheit der Intensitäten festgestellt werden. Oberhalb dieses Verformungsgrades ist jedoch der äußere Reflex schärfer als der innere.

Diese Intensitätsumkehr ist hauptsächlich auf die fortgesetzte Neubildung kristalliner Bezirke zurückzuführen, welche während des Streckprozesses auf Kosten der röntgenamorphen Substanz erfolgt.

In gutem Einklang mit den hier geschilderten Ergebnissen stehen die beim Verstrecken beobachteten optischen Phänomene (vgl. Teil I). Die Zunahme der Doppelbrechung bei kleinen Verformungen läßt sich mit der Parallelausrichtung der Kettenmoleküle im Anfangsstadium der Kristallbildung in Verbindung bringen. Im Röntgeninterferenzbild sind bis etwa 30% Dehnung außer einem geringfügigen Anwachsen der Linienschärfe weiter keine charakteristischen Merkmale wahrzunehmen. Von 50% Reckgrad ab treten hingegen sowohl im optischen Verhalten als auch auf den Röntgenaufnahmen grundlegende Veränderungen ein. Während im polarisierten Licht klare Achsenbilder aufzutauchen beginnen und der optische Charakter von Negativ in Positiv umschlägt, ist für das Beugungsdiagramm der Röntgenstrahlen die beim (200)-Ring einsetzende Sichelbildung kennzeichnend. Die (020)-Linie zeigt diese Erscheinung schon etwas früher.

Nach den Brillschen Überlegungen vollzieht sich die Texturbildung bei Polyamiden in zwei Etappen. Die erste besteht in einer Parallelausrichtung derjenigen Gitterebenen, welche die Wasserstoffbindungen enthalten[22]), auf die Dehnungsrichtung. Röntgenographisch wird dadurch noch keine Zusammenschnürung der (200)-Interferenz bewirkt. In der zweiten Phase erfolgt eine Drehung dieser Ebenen, wobei die Kettenmoleküle in die Richtung der Deformationskraft gebracht werden. Damit ist im Röntgendiagramm die Sichelbildung bei der (200)-Linie verbunden. Nach den optischen Versuchsergebnissen vollzieht sich dieser Vorgang etwa dann, wenn klare, ungestörte Achsenbilder zu verzeichnen sind und die Änderung des optischen Charakters eintritt.

Kleine Verformungen treten optisch in Gestalt einer Änderung der Doppelbrechung viel früher in Erscheinung als im Röntgeninterferenzbild. Die bekannte größere Empfindlichkeit [vgl. F. H. Müller,

***) Dieser Formel liegt der Satz aus der elementaren Geometrie zu Grunde, daß sich die Höhen in einem Dreieck umgekehrt wie die Seiten verhalten.

[21]) Broser, W., K. Goldstein und H.-E. Krüger, Kolloid-Z. **106**, 188 (1944).

[22]) Es handelt sich um die zur a-Achse parallele (020)-Ebene.

Kolloid-Z. 95 (1941) u. Meyer-Mark, „Makromolekulare Chemie", S. 148 (Leipzig 1950)] der optischen Anzeige gegenüber dem röntgenographischen Untersuchungsverfahren ist leicht einzusehen; zwischen gekreuzten Nicols bewirken beim Recken ursprünglich homogenen Materials nur diejenigen Kristallite Aufhellung des Gesichtsfeldes, welche eine Regelung[23]) erfahren haben. Im Röntgendiagramm tragen alle Kristallite zur Interferenz bei, sofern ihre Gitterebenen die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllen; nur die orientierten kristallinen Bereiche verursachen aber die sichelförmigen Interferenzen. Es überlagern sich also stets zwei Beugungsdiagramme: eines mit Textur und ein texturloses. Ist das erstere nicht intensiv genug, d. h. liegen zu wenig orientierte Kriställchen vor, überschatten die homogen geschwärzten Debye-Scherrer-Linien des ungeregelten Anteils die Texturen vollkommen. Bei kleinen Reckgraden ist das meistens der Fall.

2. Abzugsgeschwindigkeit

Mit höherer Abzugsgeschwindigkeit hergestellte Borsten liefern Interferenzringe, welche in ihrem Schwärzungsverlauf nicht vollkommen gleichmäßig sind, sondern die allererste Andeutung einer Sichelbildung erkennen lassen. Der rasche Abzug bewirkt also schon eine geringe Gefügeregelung. Diese Ausrichtung der Kristallite scheint aber nicht gleichmäßig über den gesamten Borstenquerschnitt zu sein, wie die optischen Untersuchungen ergeben.

Feinste Seidenfäden, welche mit größter Geschwindigkeit von der Spinndüse abgezogen, danach jedoch nicht weiter verstreckt wurden, ergeben schließlich Diagramme mit sehr starker Sichelbildung, wie sie sonst nur von hochverstreckten Proben erhalten werden. (Vgl. Abb. 9a—d).

Das Zustandekommen der Randzone und des Kerns bei den von der Düse abgezogenen Borsten läßt sich folgendermaßen verstehen: Unmittelbar nach dem Verlassen der Spinndüse erstarrt das flüssige Perlon an seiner Oberfläche, und es entsteht eine dünne, schlauchförmige, feste Mantelzone, welche zunächst die für den Abzug des Fadens erforderliche Kraft aufnimmt. Bei geringer Abzugsgeschwindigkeit kann die Erstarrung verhältnismäßig weit in das Borsteninnere fortschreiten, ehe frisches Material aus der Düse nachgefördert wird. Es bildet sich somit eine breite Randzone und ein schmaler Kern. Die an dem verhältnismäßig großen Querschnitt der festen Außenschicht angreifende niedrige Abzugskraft kann keine nennenswerte mechanische Verformung mehr hervorrufen, so daß in diesem Falle am Borstenrand weder hohe optische Doppelbrechung noch ein orientiertes Kristallwachstum zu erwarten sind. Die Struktur des erst später erstarrenden Kernes hängt nur von den Abkühlungsbedingungen ab. In diesem Teil der Borste sollte daher keine Gefügeregelung stattfinden. Mit steigender Abzugsgeschwindigkeit wird der Zeitraum immer kleiner, welcher dem Perlon für die Erstarrung in nächster Nähe der Spinndüse verbleibt. Somit verringert sich die Breite der Randzone, und der Kerndurchmesser nimmt zu. Infolge des verminderten Querschnitts der Mantelschicht und der höheren Ausflußgeschwindigkeit des Perlons aus der Spinndüse wächst die auf die Flächeneinheit der festen Außenhaut wirkende Zugkraft an. Dadurch tritt jetzt eine stärkere Dehnung der Randzone, verbunden mit Rekristallisation und Ausrichtung der Kristallite auf die Zugrichtung, ein, was lichtoptisch in einem Anstieg der Doppelbrechung und röntgenographisch durch die Sichelbildung zum Ausdruck kommt. Fäden mit ganz feinem Titer erstarren so rasch, daß hier keine Zonarstruktur entsteht. Der Faserquerschnitt wird in diesem Falle gleichmäßig beim Abziehen verformt und muß infolgedessen auch einheitlichen Aufbau besitzen.

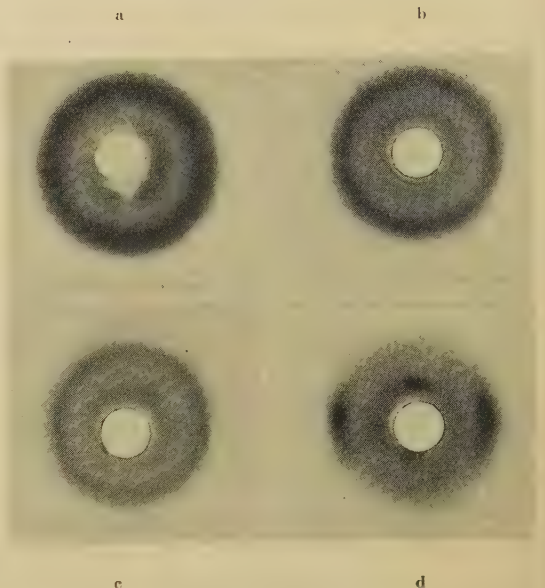


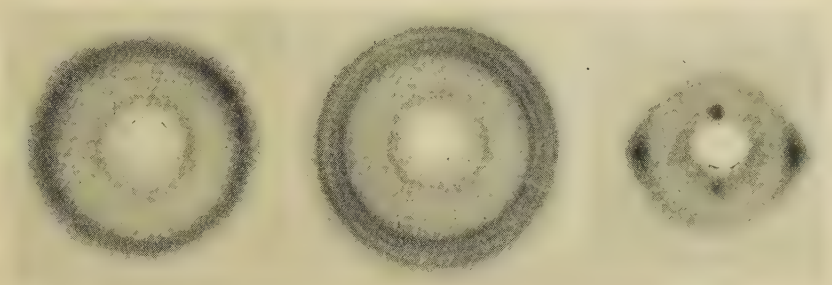
Abb. 9 Einfluß der Abzugsgeschwindigkeit auf die Interferenzlinienform.
a) Perlonborste, Abzugsgeschwindigkeit 40 m/min.
b) desgl. Abzugsgeschwindigkeit 120 m/min.
c) Perlonseide. Abzugsgeschwindigkeit 375 m/min.
d) feinfädige Strumpfseide
Die Proben wurden in keinem Falle nachverstreckt.

Ein merklicher Einfluß der Abzugsgeschwindigkeit auf den Orientierungsgrad nachverstreckter Borsten konnte in keinem Falle festgestellt werden.

C. Einfluß des Laktamgehaltes

Laktamhaltiges Perlon unterscheidet sich im Röntgeninterferenzdiagramm deutlich von laktamfreiem Material. Wie Abb. 10a zeigt, wird durch den Laktamanteil die Schärfe der beiden starken Perlonlinien herabgesetzt. Gleichzeitig taucht zwischen den Perlonringen eine neue, verhältnismäßig starke Interferenz auf, der 4,2 Å Netzebenenabstand zuzuschreiben sind. Wie Versuche an

[23]) Von der evtl. parallel hierzu einhergehenden Spannungsdoppelbrechung kann bei dieser Überlegung abgesehen werden.



a b c

Abb. 10 Nachweis des Laktamgehaltes im Röntgeninterferenzbild
a) laktamhaltige Borste b) dieselbe Probe nach einstündigem Kochen in Wasser c) laktamhaltige Borste nach 210% Verstreckung

Strumpfseide gezeigt haben, lassen sich 5—6% Laktamgehalt röntgenographisch noch sehr gut nachweisen.

Ein Vergleich mit den Röntgenaufnahmen verschiedener Polymerer des Laktams[24]), welche in ihren Strukturen auch untereinander differieren, ergab, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die trimere Verbindung die „Laktaminterferenz" im Perlondiagramm hervorruft. Ihre Kristallite werden, nach der peripheren Breite der Interferenzsicheln zu urteilen, beim Dehnen der Proben in gleicher Weise orientiert wie das Perlon (vgl. Abb. 10a).

Das Laktam läßt sich z. B. durch Kochen in Wasser aus dem Perlon herauslösen. Im Röntgeninterferenzbild treten dann wieder die normalen Perlonlinien auf (vgl. Abb. 10b). Ihre etwas größere Schärfe beruht wohl auf einer Art Temperprozeß, welcher während des Kochens vonstatten geht, und im Verlaufe dessen die Störstellen im Perlongitter bis zu einem gewissen Grad ausgeheilt werden.

D. Polymerisationsgrad

(nach Versuchen mit W. Göltner)

Um zu prüfen, ob die Kettenlänge die Struktur des Perlons wesentlich beeinflußt, wurden von Proben mit den Polymerisationsgraden:

$$P = 3{,}58;\ 3{,}68;\ 5{,}3$$

Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt und mit entsprechenden Diagrammen von technischem Perlon[25]) und monomerer ε-Aminokapronsäure verglichen. Es stellte sich dabei eine ziemlich gute Übereinstimmung der Ergebnisse unter den einzelnen Polymeren heraus. In den kristallinen Bereichen liegt demnach stets dasselbe Ordnungsprinzip für die Moleküle vor und ist unabhängig von ihrer Kettenlänge. Eine Ausnahme bildet hierbei allerdings die ε-Aminokapronsäure, welche wegen ihrer guten kristallinen Beschaffenheit schon ein wesentlich linienreicheres Pulverdiagramm liefert. Außerdem stimmen die Interferenzen hinsichtlich ihrer Lage und Intensität nicht vollständig mit den Perlonreflexen überein (vgl. Abb. 11).

Nach Versuchen von Fuller, Baker u. Pape[26]) an getemperten Polyamidproben lagern sich die Moleküle nicht in ihrer ganzen Länge zu Kristalliten zusammen, sondern der dreidimensionale Ordnungszustand erstreckt sich nur über kleine Bereiche der Ketten. Daraus geht bereits hervor, daß insbesondere bei langen Fadenmolekülen der Polymerisationsgrad die Gitterstruktur nicht wesentlich beeinflussen kann. Im Falle niedrigen Polymerisationsgrades besteht einigermaßen Überein-

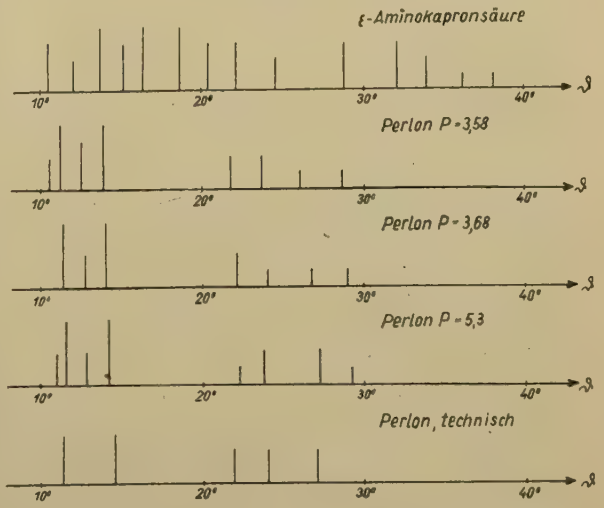


Abb. 11 Schematische Darstellung der Interferenzdiagramme von ε-Aminokapronsäure und Perlon verschiedener Polymerisationsgrade (Die Aufnahmen wurden mit Co-Strahlung hergestellt)

[24]) Untersucht wurde die monomere, di- und trimere Verbindung.

[25]) Durch Umkristallisieren aus Benzylalkohol wurde das Material einigermaßen kristallin erhalten.

[26]) Fuller, C. S., W. O. Baker u. N. R. Pape, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 3275/81 (1940).

stimmung zwischen den Kettenlängen und den Abmessungen der kristallinen Bereiche, so daß die Moleküle mehr oder weniger vollständig in die Kristalle eingebaut sind. Wie Abb. 11 bestätigt, wird dadurch auch keine Strukturänderung der kristallinen Anteile hervorgerufen.

Die „Thüringische Zellwolle" Schwarza/Saale hat diese Arbeit nicht nur angeregt, sondern auch ihre Durchführung in jeder Hinsicht gefördert und unterstützt. Hieran waren besonders beteiligt die Herren Direktoren Dr. Friedrich und Dr. Correns, sowie im Perlonforschungslaboratorium die Herren Dr. R. Gabler und Dr. H. Wenderoth. Allen diesen Herren sprechen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

Zusammenfassung:

Perlon ist wie viele andere makromolekulare Stoffe aus amorphen und kristallinen Gefügeanteilen aufgebaut, deren Mengenverhältnis je nach den Herstellungsbedingungen für die Proben wechselt. Aus den bei mechanischer Beanspruchung der Präparate im Röntgeninterferenzbild stattfindenden Veränderungen lassen sich Rückschlüsse auf die feinbaulichen Vorgänge bei der Deformation ziehen. Darüber hinaus stellen die Versuchsergebnisse eine unmittelbare Ergänzung der optischen Untersuchungen dar.

Die Gitterstruktur der kristallinen Bereiche ist bis herab zu den niedrigsten Polymerisationsgraden von der Kettenlänge der Moleküle unabhängig; jedoch besteht keine feinbauliche Übereinstimmung mit monomerer ε-Aminokapronsäure. Im Perlon vorhandene Laktamgehalte sind von etwa 5% ab auch röntgenographisch nachweisbar.

Die Möglichkeiten der Konstitutionsbestimmung organischer Flüssigkeiten aus physikalischen Eigenschaften, insbesondere den Kohäsionskräften

Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten; Teil III

Von K. Altenburg (Leipzig)

(Eingegangen am 28. Juli 1950)

Einleitung

Es sind bereits zahlreiche Versuche unternommen worden, die physikalischen Eigenschaften organischer Flüssigkeiten zur Konstitutionsbestimmung heranzuziehen. Einen ausführlichen Bericht über diese Untersuchungen, die zum größten Teil auf empirische Gesetzmäßigkeiten geführt haben, hat R. Kremann (1) gegeben. Will man diese Zusammenhänge physikalisch deuten, so muß man berücksichtigen, daß die zwischenmolekularen Kräfte im wesentlichen bestimmt sind, durch die Zahl und die Verteilung der Elektronen und die Polarisierbarkeit der Moleküle. Die makrophysikalischen Eigenschaften, wie z. B. Oberflächenspannung, Dampfdruck, Ausdehnungskoeffizient, Schallgeschwindigkeit usw. sind bedingt durch die zwischenmolekularen Kräfte. Es besteht also folgender Zusammenhang:

Polarisierbarkeit
Elektronenanordnung → zwischenmolekulare Kräfte → makrophysik. Eigenschaften (Oberflächenspannung usw.)

Die zwischenmolekularen Kräfte setzen sich zusammen aus den Dispersionskräften (v. d. Waals-Londonsche Kräfte) und den durch Induktions- und Dipolwirkung hervorgerufenen Kräften. Bei größeren organischen Molekülen überwiegen die Dispersionskräfte bei weitem (2). In den folgenden Betrachtungen wird deshalb im allgemeinen von den Induktions- und Dipolkräften abgesehen (s. u.).

Meist sind die makrophysikalischen Eigenschaften der Stoffe experimentell zugängig. Es interessiert die von Molekül zu Molekül verschiedene Elektronenanordnung, die unmittelbar mit der Konstitution zusammenhängt. Will man die makrophysikalischen Eigenschaften zur Konstitutionsbestimmung benutzen, so ist es zunächst erforderlich, die verschiedenen physikalischen Eigenschaften auf die zwischenmolekularen Kräfte zurückzuführen. In einem weiteren Schritt müssen dann die zwischenmolekularen Kräfte auf die fundamentalen Eigenschaften der Moleküle, also die Zahl und Anordnung der Elektronen und die Polarisierbarkeit, zurückgeführt werden.

Der erste Schritt hierzu wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit (3) (in Zukunft mit I. zitiert) getan. In dieser Arbeit wurden auf Grund eines einfachen Flüssigkeitsmodells, welches sich eng an die Vorstellungen über den Aufbau der Festkörper anschließt, Oberflächenspannung, Dampfdruck, Wärmeausdehnung, Schallgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit aus den zwischenmolekularen Kräften berechnet. Es zeigte sich, daß es prinzipiell möglich ist, die Eigenschaften einer Flüssigkeit darzustellen als Funktion

der anziehenden und abstoßenden zwischenmolekularen Kräfte, des Molekulargewichtes und der Temperatur. Wenn auch bei dem benutzten Flüssigkeitsmodell vereinfachte Annahmen nötig waren, (insbesondere wurde von den kooperativen Erscheinungen und dem inneren Feld abgesehen), so genügte dieses einfache Modell bereits, um die Zusammenhänge dieser makrophysikalischen Eigenschaften mit den zwischenmolekularen Kräften, insbesondere den Dispersionskräften, quantitativ wiederzugeben. Wegen dieser Vereinfachungen gelten die folgenden Betrachtungen ausschließlich für diejenigen Erscheinungen, bei denen kooperative Eigenschaften und das innere Feld keinen wesentlichen Beitrag liefern.

In einer weiteren Arbeit (4) (in Zukunft mit II zitiert) war im Anschluß an quantenmechanische Rechnungen von F. London (5) durch halbempirische Betrachtungen der Zusammenhang zwischen den Dispersionskräften und den optischen (und elektrischen) Eigenschaften der Moleküle aufgezeigt worden und damit der 2. Schritt zur Frage über den Zusammenhang zwischen Konstitution und den Kohäsionskräften getan.

Nunmehr scheint es möglich, die Frage zu beantworten, welche physikalischen Größen, die mit den Kohäsionskräften zusammenhängen, prinzipiell und praktisch zur Beurteilung von Konstitutionsfragen der organischen Chemie herangezogen werden können.

Einige Bemerkungen zu den Methoden der Konstitutionsbestimmung aus physikalischen Daten*)

Eine wichtige Rolle spielen bei derartigen Untersuchungen die additiven Eigenschaften der Stoffe. Man versteht darunter solche Eigenschaften, die sich als Summe von Einzelwerten darstellen lassen, die für die einzelnen in der Verbindung enthaltenen Atomarten und Bindungen charakteristisch sind. Diesen Atom- und Bindungskonstanten kommt im allgemeinen keine unmittelbare physikalische Realität zu. Inwieweit eine Eigenschaft eines Stoffes praktisch als additive Größe anzusprechen ist, ist u. a. auch eine Frage der Meßgenauigkeit.

Dies sei an einem Beispiel erläutert. Eine praktisch vollkommen additive Größe ist die Masse der Moleküle, die sich als Summe der Massen der einzelnen Atome darstellen läßt. Theoretisch ist es jedoch so, daß infolge der bei der Molekülbildung freiwerdenden Bindungsenergie, auf Grund der Einsteinschen Beziehung $E = m/c^2$, ein Masseverlust eintritt, der jedoch wegen seiner Kleinheit experimentell nicht nachweisbar ist. Dieses Beispiel soll nur zeigen, daß die „additiven" Eigenschaften tatsächlich nur in 1. Näherung additiv sind, und daß sich diesen additiven Eigenschaften stets andere Einflüsse überlagern, die konstitutiv bedingt sind. In den meisten Fällen sind die konstitutiven Einflüsse durchaus neben den additiven nachweisbar. Es ist aber oft fraglich, ob die Genauigkeit der experimentellen Bestimmung ausreicht, um konstitutive Einflüsse quantitativ festzustellen, da sich diese konstitutiven Eigenschaften als Differenz der experimentell bestimmten und der aus dem additiven Schema berechneten Werte ergeben. Aus diesem Grund seien im folgenden alle durch konstitutive Einflüsse bedingten Abweichungen als Größen 2. Näherung bezeichnet.

Kennt man keine additiven Gesetze, so ist es dennoch möglich, gewisse Aussagen über den Molekülbau auf Grund der konstitutiven Eigenschaften zu machen, wenn man sich auf isomere Verbindungen beschränkt, da isomere Verbindungen „in 1. Näherung" gleiche Eigenschaften haben. (Vgl. z. B. die Siedepunktsregeln, s. S. 42).

Will man allgemein die Frage behandeln, welche Möglichkeiten der Konstitutionsbestimmung auf physikalischer Grundlage bestehen, so ist es zunächst erforderlich festzustellen, welche additiven Größen sich aus den Kohäsionskräften ableiten lassen. Es ist prinzipiell möglich, daß auch andere mathematische Beziehungen auf Größen führen, die zur Konstitutionsbestimmung benutzt werden können, doch sind derartige Gesetzmäßigkeiten nicht bekannt und additive Eigenschaften wegen ihrer Einfachheit stets vorzuziehen.

Bei den in I. durchgeführten Rechnungen war von der Voraussetzung ausgegangen worden, daß die Moleküle in einer Flüssigkeit wie die Atome in einem flächenzentrisch-kubischen Gitter angeordnet sind, und daß zwischen den Molekülen anziehende Kräfte wirken, deren Potential mit der 6. Potenz des Abstandes abnimmt ($\Re_1 = -\frac{a}{r^7}$) (es werden nur die Dispersionskräfte berücksichtigt), und daß zwischen den Molekülen abstoßende Kräfte auftreten, deren Potential mit der 12. Potenz des Abstandes abnimmt ($\Re_2 = \frac{\beta}{r^{13}}$). Es hatte sich dabei die Möglichkeit ergeben, in „1. Näherung" in dem oben definierten Sinne die Eigenschaften der Flüssigkeiten, insbesondere Dampfdruck, Oberflächenspannung, Wärmeausdehnungskoeffizient, Schallgeschwindigkeit und Wärmeleit-

*) Vgl. hierzu auch W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 5. Aufl., 2, 1 (Leipzig 1948).

fähigkeit, als Funktion der Größe a, der Dichte bzw. des Molvolumens und der Temperatur darzustellen. Diese Darstellung war aus rein praktischen Gründen gewählt worden (vgl. I. Kap. 1). Da das Molvolumen am absoluten Nullpunkt bzw. am Schmelzpunkt (vgl. I. Kap. 5.) bestimmt ist durch das Verhältnis der anziehenden zu den abstoßenden zwischenmolekularen Kräften, ist es ohne weiteres möglich, irgend eine Eigenschaft ε_i der Flüssigkeit darzustellen in der Form

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i (a, \beta, T)$$

Da Potenzen der Größen a und β einfachen additiven Gesetzen gehorchen, liegt es nahe, an Hand dieser beiden Größen die Möglichkeiten der Konstitutionsbestimmung zu diskutieren.

Nicht behandelt wurde in I die Viskosität, obgleich sie unmittelbar mit den Kohäsionskräften zusammenhängt. Es wurde darauf verzichtet, da bei der kinetischen Deutung der Zähigkeit Platzwechselvorgänge eine wesentliche Rolle spielen und bei dem einfachen Flüssigkeitsmodell zunächst von Platzwechselvorgängen abgesehen werden sollte. Auch die Zähigkeit läßt sich mit der hier benutzten Modellvorstellung verstehen, und es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit und der Oberflächenspannung. Die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit η läßt sich darstellen in der Form

$$\eta = A\, e^{\frac{E_{\text{visk}}}{RT}}$$

wobei E_{visk} die Energie der Zähigkeit ist. L. Grunberg und A. H. Nissan (6) haben gezeigt, daß für nichtassoziierte und nichtmetallische Flüssigkeiten E_{visk} gleich der Kohäsionsarbeit und diese wieder gleich der doppelten Oberflächenenergie ist. Es ist damit möglich, die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit ebenso wie die anderen makrophysikalischen Größen darzustellen in der Form

$$\eta (T) = \eta (a, \beta, T)$$

Die anziehenden Kräfte

Welche makrophysikalische Größe man zur Berechnung der „Molekülkonstante" $\sqrt[]{a}$ benutzt, ist prinzipiell gleichgültig. Man wird von jenen Größen ausgehen, die experimentell einfach und genau zu bestimmen sind. Ferner spielt die Temperaturabhängigkeit eine wesentliche Rolle, da im allgemeinen eine Reduktion der makrophysikalischen Größen auf den Schmelz- oder absoluten Nullpunkt erforderlich ist. (Vgl. hierzu I. Kap. 12.). Hierzu muß die kritische Temperatur bekannt sein. Durch diese Reduktion, die oft über einen großen Temperaturbereich erforderlich ist, ergibt sich eine zusätzliche Unsicherheit bei der Berechnung der Molekülkonstanten. Nur bei der Berechnung der Molekülkonstanten aus dem Ausdehnungskoeffizienten und aus der Oberflächenspannung ist keine Reduktion auf übereinstimmende Zustände erforderlich. Aus diesem Grunde kommen im wesentlichen diese beiden makrophysikalischen Größen zur Konstitutionsbestimmung in Frage. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit scheint insbesondere auch die Schallgeschwindigkeit wenig zur Konstitutionsbestimmung geeignet, obgleich die Ultraschallgeschwindigkeit mit einfachen Mitteln sehr genau meßbar ist. Es ist praktisch so, daß diejenigen Größen, deren genaue Bestimmung leicht möglich ist, und die bei den verschiedenen Stoffen in weiten Bereichen schwanken, die Temperaturabhängigkeit besonders groß ist, und deshalb eine Reduktion auf übereinstimmende Zustände sehr unsicher wird.

Welche Möglichkeiten bestehen nun zur Konstitutionsbestimmung aus der Molekülkonstanten? In I. war gezeigt worden, daß die Molekülkonstante eine additive Größe ist. Es hatte sich ergeben, daß die aus dem Ausdehnungskoeffizienten bestimmten Molekülkonstanten meist bis auf etwa 2% mit den aus Atomkonstanten additiv berechneten Werten übereinstimmen. Inwieweit sich diesen additiven Eigenschaften konstitutive Eigenschaften überlagern, läßt sich noch nicht beurteilen, da das vorliegende experimentelle Material zu uneinheitlich ist. Ferner liegen kaum Messungen des Ausdehnungskoeffizienten isomerer Verbindungen vor, an denen man die konstitutiven Einflüsse am besten untersuchen kann, da isomere Verbindungen in „1. Näherung" gleiche Eigenschaften haben und die tatsächlich beobachteten Unterschiede ausschließlich durch konstitutive Einflüsse bedingt sind.

Eine weitere Durchführung dieser Untersuchungen wäre jedoch nur von beschränktem Wert, nachdem in II. der Zusammenhang zwischen der Molekülkonstante einerseits und der Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ (bzw. Molrefraktion) und der „effektiven Elektronenzahl" n (betreffs Definition s. II) anderseits aufgezeigt wurde und zwar hatte sich ergeben

$$\sqrt[]{a} \sim \sqrt[4]{\frac{n}{a}}\, \bar{\alpha}$$

Die Molekülkonstante wird danach im wesentlichen bestimmt durch die Polarisierbarkeit der Moleküle. Die „effektive Elektronenzahl", die an sich auch zur Konstitutionsbestimmung geeignet wäre, geht nur als Korrektur ein (vgl. II). Die Polarisier-

barkeit bzw. Molrefraktion ist aus optischen Daten sehr leicht und genau bestimmbar. Ferner ist sie in 1. Näherung eine additive Größe. Die Abweichungen vom additiven Verhalten, bedingt durch konstitutive Einflüsse, sind weitgehend gedeutet und in zahlreichen Fällen zur Konstitutionsbestimmung benutzt worden. [Vgl. z. B. W. Hückel (7)].

Die aus den Kohäsionskräften bestimmten Molekülkonstanten werden also in großen Zügen zu den gleichen Ergebnissen führen wie die Untersuchungen über die Polarisierbarkeit. Da die experimentelle Bestimmung der Molrefraktion wesentlich einfacher und vor allem genauer möglich ist als die Bestimmung der Molekülkonstanten aus den Kohäsionskräften, wird man den ersteren Weg zur Konstitutionsbestimmung vorziehen.

Inwieweit die aus der Molrefraktion und der Molekülkonstante berechenbare „effektive Elektronenzahl" (vgl. II) zur Konstitutionsbestimmung brauchbar ist, läßt sich augenblicklich noch nicht endgültig entscheiden. Es ist hierbei jedoch folgendes zu bedenken: durch die Vernachlässigung der Induktions- und Dipoleffekte gegenüber den Dispersionskräften ergeben sich Unsicherheiten in der Berechnung der Molekülkonstanten von einigen Prozent, und damit Unsicherheiten in der Berechnung der „effektiven Elektronenzahl" von rund 10%. Diese Unsicherheit ist wesentlich größer als die Unterschiede, die sich durch innere Abschirmung usw. bei isomeren Molekülen ergeben werden.

Es ist also offenbar in 1. Näherung nicht möglich, mittels der Kohäsionskräfte Aussagen über den Molekülbau zu machen, die wesentlich über die Ergebnisse hinausgehen, die man aus der Bestimmung der Molrefraktion erhält. Betreffs der Konstitutionsbestimmung mittels der konstitutiven Einflüsse sei auf S. 42 verwiesen.

Die abstoßenden Kräfte

Es ist nun die Frage zu klären, ob es möglich ist, aus den abstoßenden zwischenmolekularen Kräften auf den Molekülbau zu schließen. Theoretisch ist über die abstoßenden Kräfte wenig bekannt. Sie nehmen sehr schnell mit der Entfernung, ungefähr nach einem Exponentialgesetz, ab. In I. war, um einfache mathematische Beziehungen zu erhalten, angenommen worden, daß das Potential der abstoßenden Kräfte mit der 12. Potenz des Abstandes abnimmt. Es ergab sich damit rein empirisch, daß $\sqrt[4]{\beta}$ eine additive Größe sein muß, wenn man die Erfahrungstatsache, daß das Molvolumen bei korrespondierenden Temperaturen ungefähr eine additive Größe ist, richtig wiedergeben will. Es scheint zweckmäßig, nicht das Verhalten der Konstanten β selbst, sondern die Größe $\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}$ zu betrachten, die proportional dem Molvolumen am absoluten Nullpunkt, bzw. am Schmelzpunkt ist (vgl. I. Kap. 1 u. 5). Experimentell ist die Größe β praktisch nur über das Molvolumen zugänglich.

Während sich über das additive Verhalten der Atomvolumina keine theoretisch begründeten Aussagen machen lassen, ist die annähernde Additivität experimentell weitgehend bestätigt worden. Zur Konstitutionsbestimmung ist die Additivität der Molvolumina nicht benutzt worden, da hierzu eine Reduktion des Molvolumens auf den absoluten Nullpunkt, den Schmelzpunkt oder auf übereinstimmende Zustände erforderlich wäre. Vergleicht man die Molvolumina bei beliebigen Temperaturen, so werden die Verhältnisse wegen der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten komplizierter. (Es ergeben sich experimentell verschiedene Abweichungen vom additiven Verhalten, je nachdem, bei welcher Temperatur man die Molvolumina vergleicht.)

Es besteht eine einfache Möglichkeit, das Molvolumen auf den absoluten Nullpunkt zu reduzieren. Dieses Verfahren wird praktisch benutzt bei der Konstitutionsbestimmung mit Hilfe des Parachors. In I. Kap. 10 war gezeigt worden, daß der Parachor P im wesentlichen bestimmt ist durch das Nullpunktsvolumen V_0. Es war (siehe I. Gleichung 10. 4.)

$$P \sim V_0^{5/6} F(T, T_k)$$

Es zeigt sich, daß $F(T, T_k)$ näherungsweise temperaturunabhängig ist und für alle organische Flüssigkeiten ähnliche Werte hat. Es ist praktisch so, daß durch die Multiplikation des Molvolumens (das mit steigender Temperatur größer wird) mit einer Potenz funktion der Oberflächenspannung (die mit steigender Temperatur abnimmt) eine Reduktion auf den absoluten Nullpunkt erfolgt. Durch diese einfache Reduktion auf den absoluten Nullpunkt hat der Parachor einige Bedeutung bei der Konstitutionsbestimmung erhalten.

Auch beim Parachor überlagern sich den additiven Eigenschaften konstitutive Einflüsse, doch sind diese Abweichungen bisher nicht systematisch untersucht worden.

Konstitutive Einflüsse

Die bisherigen Betrachtungen gründeten sich im wesentlichen auf die in I. an einem sehr einfachen Modell durchgeführten Berechnungen. Wegen der aus mathematischen Gründen erforderlichen Vereinfachungen können mit diesem Modell konstitutive Einflüsse nicht erfaßt werden. Dies äußert sich z. B. darin, daß alle isomeren Verbindungen gleiche physikalische Eigenschaften haben müßten, was natürlich nur näherungsweise erfüllt ist. Die auftretenden konstitutiven Einflüsse lassen sich jedoch qualitativ verstehen, wenn man die in I. vernachlässigten Kräfte, bedingt durch Induktions- und Dipolwirkung, mit berücksichtigt. Hinzu kommen ferner die durch die Unsymmetrie der Moleküle bedingten Effekte, die ebenfalls in I. nicht berücksichtigt wurden, da in I. alle Moleküle als kugelsymmetrisch angenommen wurden. Diese konstitutiv bedingten Unterschiede lassen sich prinzipiell auch zur Konstitutionsbestimmung benutzen. Da sie jedoch auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind und sich teilweise kompensieren und außerdem nur klein sind, im Vergleich zu den durch die v. d. Waals-Londonschen Kräfte bedingten Effekte, ist es schwierig, eindeutige Schlüsse aus den konstitutiv bedingten Unterschieden auf den Molekülbau zu ziehen. Dieses Verfahren hat dennoch eine gewisse Bedeutung gefunden bei der Deutung der Siedepunktsregeln (7). (Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß der Siedepunkt nur dann als übereinstimmende Temperatur zu betrachten ist, falls der kritische Druck der zu vergleichenden Verbindungen übereinstimmt.) Es ist prinzipiell möglich, auch aus den konstitutiven Unterschieden der anderen makrophysikalischen Eigenschaften auf den Molekülbau zu schließen. Dies führt offenbar zu ähnlichen „Regeln" wie die des Siedepunkts. Es scheint jedoch zweckmäßiger zu sein, zur Konstitutionsforschung Verfahren zu benutzen, die unmittelbar Einblick in die Symmetrie und Ladungsverteilung der Moleküle geben (Dipolmessungen, Ramanspektren usw.).

Zusammenfassung:

Im Anschluß an 2 frühere Arbeiten werden die Möglichkeiten diskutiert, aus den durch die zwischenmolekularen Kräfte (insbesondere den Dispersionskräften) bedingten Eigenschaften der organischen Flüssigkeiten (Oberflächenspannung, Wärmeausdehnungskoeffizient, Schallgeschwindigkeit und Dampfdruck) Aussagen über den Molekülbau zu machen. Es zeigt sich, daß es unwahrscheinlich ist, aus den Kohäsionskräften Aussagen über den Molekülbau zu machen, die wesentlich über die hinausgehen, die man aus Molrefraktion und Parachor erhält.

Literatur:

1) Kremann, R., Mechanische Eigenschaften der flüssigen Stoffe (Leipzig 1928); Kremann, R. Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. (Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 41) (Dresden und Leipzig 1943).
2) London, F., Trans. Faraday Soc. **22**, 19 (1937).
3) Altenburg, K., Kolloid-Z. **117**, 153 (1950).
4) Altenburg, K., Kolloid-Z. **118**, 156 (1950).
5) London, F., Z. phys. Chem. **B 11**, 222 (1931).
6) Grunberg, L. und A. H. Nissan, Nature **154**, Nr. 3900, 146 (1944).
7) Hückel, W., Theoretische Grundlagen d. organ. Chemie **2**, 143 (Leipzig 1948).

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Acetatkunstseiden A. G „Rhodiaseta" Freiburg/Br.

Zur Frage der Zellulosemodifikationen

Von A. Sippel

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Oktober 1950)

Ebenso wie bei den Derivaten des Zyklohexans gibt es auch bei den Pyranoseringen der Zellulose bekanntlich eine Sessel- und eine Wannen-Form; vgl. z. B. E. Schiebold, Beitrag zur Struktur der Zellulose I [Kolloid-Z. **108**, 252 (1944)] und W. Kast, Röntgenstrukturuntersuchungen an Zellulosefasern [Mell. Textilber. **31**, 84 (1950)].

Die Sesselform, welche z. B. bei Freudenberg, Natürliche organische Riesenmoleküle [Die Naturwissenschaften **27**, 20 (1939)] abgebildet ist, zeichnet sich durch starre Anordnung der Kohlenstoffatome und des Sauerstoffatoms im Pyranose-Sechs-Ring aus. Die Sechs-Ringe können beim Aufbau des Modells ohne Schwierigkeiten so angeordnet werden, daß ihre Ebenen parallel liegen, und es ergibt sich dann für die Länge der Zellobioseeinheit aus der Vermessung des Stuartschen Molekülmodells ein Betrag von 11,3 Å E, während bekanntlich aus der Auswertung der Röntgendia-

gramme sich der Betrag von 10,3 Å E ergeben sollte. Um also das Modell mit dem Ergebnis der röntgenkristallographischen Untersuchung in Übereinstimmung zu bringen bzw. die erhebliche Abweichung von rund 10% zu beseitigen, ist man gezwungen, das einfache Modell, das sich ursprünglich ergeben hat, nachträglich zu verändern, z. B. durch Änderung der Lage der Sechs-Ringe zueinander.

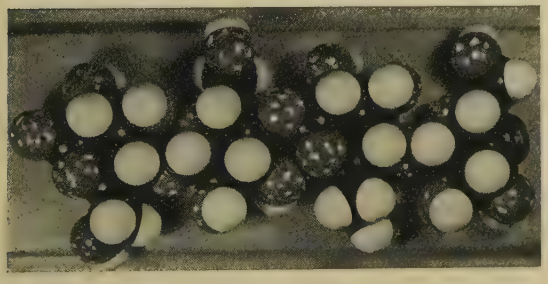
Die eben besprochene Sessel-Form der Zellulose wird in den zitierten Veröffentlichungen von Schiebold und Kast als „spannungslose Form" bezeichnet, womit offenbar zum Ausdruck gebracht werden soll, daß die zweite Form, in der das Zellulosemolekülmodell aufgebaut werden kann, nämlich die Wannenform, nicht frei von Spannungen vorstellbar sei, worunter nach nach dem Sprachgebrauch des Chemikers verstanden werden muß, daß entweder die normalen Atomabstände oder die normalen Valenzwinkel abgeändert bzw. verzerrt werden müssen, um zu einem brauchbaren d. h. mit dem Röntgendiagramm verträglichen Modell zu gelangen.

Durch die Bezeichnung „spannungslose Sesselform", wird also, kurz gesagt, ausgedrückt, daß die Wannenform der Zellulose nicht mit einer Periode von zwei Grundmolekülen (Glukoseringen) ohne Valenzwinkelverzerrung darstellbar sei.

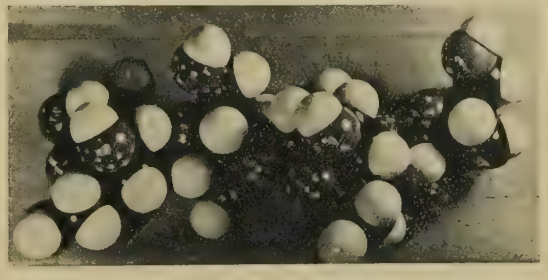
In der Tat macht es nun zunächst trotz der ausgezeichneten Beweglichkeit der Ringatome Schwierigkeiten, eine geeignete periodische spannungsfreie Anordnung aufzufinden.

Daß dies jedoch trotzdem möglich ist, dürfte aus den Abbildungen 2a und 2b hervorgehen, in welchen eine derartige periodische Anordnung der Wannenform sowohl in Aufsicht wie in Seitenansicht gegeben ist. Man erkennt aus der Abbildung, daß die periodische Wannenform bei weitem sperriger ist als die Sesselform und zwar sowohl in der Aufsicht wie in der Seitansicht. Die Bauanweisung für das neue Modell ist sehr einfach: im Stuartmodell werden die Atome eines Sechsrings der Wannenform solange gedreht, bis die beiden Kohlenstofftetraederflächen, welche die Verbindung mit den zwei an diesen Ring angrenzenden Sauerstoffatomen herstellen, aufeinander senkrecht stehen. Abb. 3 zeigt die beiden Berührungsflächen (schraffiert; das karierte Atom ist das im Sechsring liegende Sauerstoffatom). Die Ebenen der Sechsringe bilden erhebliche Winkel miteinander, und das Modell zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß die Hydroxylgruppen sich gegenseitig

Aufsicht

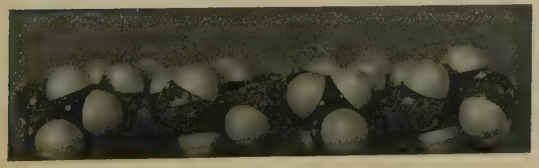


1a Sesselform
28,6 Å E

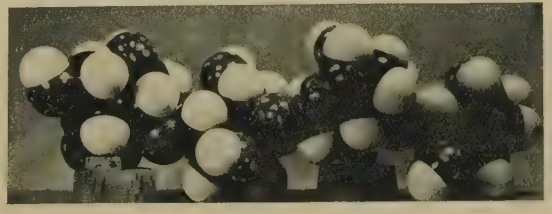


2a Wannenform
12,5 Å E

Seitenansicht



1b Sesselform
28,6 Å E



2b Wannenform
12,5 Å E

Abb. 1–2 Stuart-Modelle der Zellulose (4 Grundmoleküle)

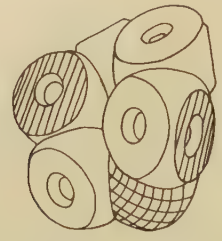


Abb. 3 Sechsring des Zellulose-Grundmoleküls der spannungsfreien Wannenform mit (schraffierten) senkrecht zueinanderstehenden Tetraëderflächen

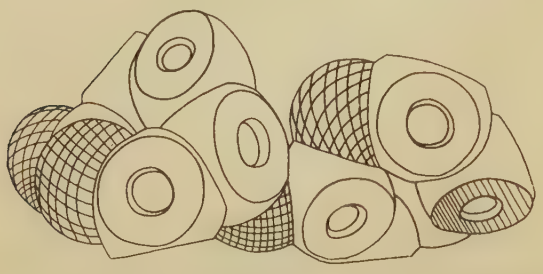


Abb. 4 Rumpf der Zellobioseeinheit bei der spannungsfreien periodischen Wannenform

überhaupt nicht stören, d. h. sehr große Abstände voneinander haben, ein Umstand, welcher insbesondere für die Chemie von Zellulosederivaten mit voluminösen Substituenten von großer Bedeutung ist.

In der Abb. 4 wird der besseren Übersichtlichkeit wegen der von Hydroxylgruppen und Wasserstoffatomen befreite Rumpf des vorgeschlagenen Wannenformmodells der Zellobioseeinheit noch einmal dargestellt.

Selbstverständlich bedingt das Modell trotz seiner großen Sperrigkeit keine niedrige Dichte der Zellulose, da die Nachbarmoleküle leicht so angeordnet werden können, daß sie jeweils mit ihren seitlichen Ausbuchtungen in die seitlichen Aussparungen des Nachbars hineinragen.

Das Modell hat den Vorzug, für die Länge der Zellobioseeinheit den Betrag von 9,8 Å E, also einen Wert zu liefern, welcher dem aus Röntgendiagrammen ermittelten wesentlich näher kommt als derjenige des unveränderten Sesselmodells. Möglicherweise wird durch geringfügige Abänderungen des leicht beweglichen Modells die Übereinstimmung noch verbessert werden können.

Man kann gegen das vorgeschlagene Wannenmodell der Zellulose nicht etwa einwenden, daß es wegen seiner ausgeprägten Zickzackform gegenüber Scherkräften in Lösungen, die durch die Brownsche Bewegung hervorgerufen werden, besonders instabil sein müsse. Soweit nämlich die Zellulose in gelöster Form vorkommt, handelt es sich stets um Derivate mit voluminösen Substituenten, durch die, wenigstens bei den technischen Lösungen, eine starre kompakte Stäbchenform zustande gebracht wird. Befindet sich, wie bei den Zelluloseazetatfasern der Technik, auch im festen Zustand das Zelluloseazetat in der Form der Derivate, so zeichnet es sich bekanntlich durch eine hohe Dehnbarkeit aus, welche nichts anderes bedeutet, als daß, ähnlich wie bei den Paraffinketten des Polyäthylens und den ähnlich kompakten Molekülketten des Polyvinylchlorids, eine gute Möglichkeit des Aneinandervorbeigleitens der Ketten besteht.

Werden dagegen die genannten Zellulosederivate durch chemische Ablösung der Substituenten wieder in Zellulose übergeführt, wie dies z. B. bei der Desazetylierung von Zelluloseazetat mittels Ammoniak der Fall ist, so ist die Dehnbarkeit in jedem Fall begrenzt und erreicht nur geringe Beträge. Man hat diesen Umstand bisher auf die Wasserstoffbrücken zum benachbarten Zellulosemolekül zurückzuführen versucht. Daß indes derartige Wasserstoffbrücken keineswegs einem Aneinandervorbeigleiten der Kettenmoleküle im Wege sind, ergibt sich schon aus der Betrachtung der Polyamidfasern, welche bekanntlich weitestgehend verformbar bzw. dehnbar sind.

Es ist auch einleuchtend, daß die Brückenwasserstoffbindungen kein grundsätzliches Hemmnis sein können, weil ja während der Verformungs- bzw. Dehnungsvorgänge in der Zeiteinheit mindestens ebensoviel neue Wasserstoffbrücken gebildet wie alte aufgehoben werden, ja, bei den Verstreckungsvorgängen, welche zu einer höheren Orientierung der Moleküle führen, wird sogar die Wahrscheinlichkeit der Bildung der Wasserstoffbrücken erhöht.

Dagegen ist es klar, daß das Zickzackmodell, welches oben für die Wannenform der Zellulose vorgeschlagen worden ist, ein Aneinanderabgleiten der Zelluloseketten nahezu unmöglich macht, wenn einmal parallel liegende Ketten sich mit ihren Vorsprüngen und Einbuchtungen angeglichen haben. Es wird also die Sprödigkeit sämtlicher Zellulosefasern, seien es Natur- oder Hydratzellulosefasern, durch das Modell bestens veranschaulicht.

Im Hinblick auf die Vorzüge des Modells für die Erklärung der besonderen Eigenschaften der Fasern sowohl aus Hydratzellulose wie aus Zellulosederivaten wird daher den Fachleuten der Röntgendiagramme der Vorschlag gemacht, das neue Wannenmodell

auf Brauchbarkeit für die Auswertung der Röntgendiagramme zu prüfen.

Es erscheint auch denkbar, daß bei gewissen Zelluloseestern, die je nach der Besonderheit der Durchführung der Esterbildung trotz gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene Löslichkeit besitzen, sowohl eine Sesselform wie eine Wannenform vorliegt. Auf jeden Fall sollte man, solange dies angeht, entsprechend den klassischen Gepflogenheiten versuchen, derartige Unterschiede auf Unterschiede im Bau des einzelnen Moleküls zurückzuführen, bevor man Unterschiede in der Lagerung der Moleküle zueinander dafür verantwortlich macht.

Zusammenfassung:

Es wird ein periodisches (Periode = 2 Grundmoleküle bzw. die Zellobioseeinheit) spannungsfreies Modell der Wannenform der Zellulose vorgeschlagen, welches eine Länge der Zellobioseeinheit von ca. 9,8 Å E besitzt und die beschränkte Dehnbarkeit der Zellulosefasern gut zu erklären gestattet.

Von Herrn stud. chem. Rolf Mecke wurde der Verfasser bei der Anfertigung der Molekülmodelle und bei der Durchsicht der Literatur in dankenswerter Weise unterstützt.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/L.

Zum Zusammenhang von dielektrischer und mechanischer Dispersion

Von O. Broens und F. H. Müller

(Eingegangen am 27. September 1950)

Geeignete hochpolymere Substanzen gestatten, das Dispersionsverhalten der Dielektrizitätskonstante in gut zugänglichen niederfrequenten Meßbereichen leicht zu erfassen. Dieses dielektrische Verhalten läßt sich zudem auf der Basis einer erweiterten Debyeschen Dipolvorstellung diskutieren[1]).

Neuere Arbeiten zeigen, daß bei hochpolymeren Substanzen auch die Elastizitätskonstante, nach der dynamischen Meßmethode[2]) untersucht, ähnliche Dispersionserscheinungen ergibt. Man darf formal für Temperatur- und Frequenzabhängigkeit sogar genau dieselben formelmäßigen Zusammenhänge erwarten, wenn man einen komplexen Elastizitätsmodul einführt und den reziproken Wert dieses E-Moduls in der Darstellung in analoger Weise wie die Dielektrizitätskonstante verwendet[3]).

Es liegt also die Frage nahe, inwieweit bei ein und derselben Substanz die gleichen molekularen Mechanismen verantwortlich sein könnten.

Der eine Weg, dieser Frage näher zu kommen, ist der, das dielektrische und elastische Verhalten für identische Meßfrequenzen zu untersuchen. Dieser Weg wurde hier nicht gewählt. Die andere Möglichkeit besteht in folgendem: man kann aus der Verschiebung der Verlustwinkelmaxima im elastischen[4]) und im dielektrischen Fall, bzw. der entsprechenden Verschiebung der Dispersionsstellen der Dielektrizitätskonstanten, bzw. des E-Moduls, Aktivierungswärmen für diejenigen Platzwechselvorgänge ableiten, die in beiden Fällen eine Rolle spielen. Wenn sich diese Aktivierungswärmen als identisch erweisen, so ist anzunehmen, daß für beide Vorgänge auch die gleichen Platzwechselmechanismen verantwortlich sein dürften.

Als geeignetes Untersuchungsmaterial dienten uns eine Reihe verschiedener Polyakrylsäure- bzw. Polymethakrylsäurederivate. Die dielektrischen Messungen in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur wurden mit einer Wirkbrücke[5]) im Bereich von 30 Hz bis 15kHz und bei Temperaturen zwischen 0 und 100 Grad durchgeführt. Die elastische Dispersion wurde nach einem früher beschriebenen Verfahren[6]), d. h. zunächst noch an der Veränderung des E-Moduls und ohne Erfassung des mechanischen Verlustwinkels im Frequenzbereich von ca. 1/1000 Hz bis 3 Hz und passendem Temperaturintervall bestimmt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die erhaltenen elastischen und dielektrischen Werte zusammengestellt. Die Werte liegen in der richtigen Größenordnung[4]). Man erkennt 1., daß die dielektrischen Aktivierungsenergien stets ein Bruchteil der mechanischen Aktivierungsenergien sind und daß 2. dieser Bruchteil bei den Akrylestern etwa die Hälfte, bei den Methakrylestern ein Viertel der mechanischen Werte beträgt.

Tabelle 1

Aktivierungsenthalpien ΔF der Platzwechsel für Polyakrylsäure- bezw. Polymethakrylsäure-Ester

ΔF in Kg-Cal/Mol	Äthylester	Methylester	Meth-Methylester	Meth-Butylester
Mechanisch	80	150	114	82
Dielektrisch	42	55	21	24

Dieses Ergebnis erscheint uns vom molekularphysikalischen Standpunkt aus durchaus plausibel. Im dielektrischen Fall genügt der Platzwechsel der einzelnen Dipolgruppen, während im mechanischen Fall jeweils ganze Kettenstücke sich verlagern müssen. Und beim Methakrylat bedingt die Methylgruppe eine zusätzliche Versteifung, so daß das Verhältnis beider Werte noch unterschiedlicher wird.

Die Ergebnisse werden später im Zusammenhang mit weiteren Resultaten ausführlich mitgeteilt werden.

Schrifttum

[1]) Müller, F. H., Kolloid-Z. **77**, 260 (1936); Fuoss, R. M., J. Amer. Chem. Soc. **63**, 369 (1941); Würstlin, F., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 311 (1942).

[2]) Müller, F. H., Kolloid-Z. **114**, 1 (1949); Kunststoffe **39**, 215, (1949); Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **54**, 204 (1950) vorgetr. Herbst 1948 in Heidelberg und Jan. 1946 in Göttingen; H. Roelig und W. Heidemann, Kunststoffe **38**, 125 (1948); H. Sack, Amer. Phys. Soc. New York, Jan. 1947; K. Wolf, Disk. der Hochpolymeren-Tagung, Marburg 1950 (Kolloid-Z. **120**).

[3]) Nolle, A. W., J. Polymer Sci. **5**, 1 (1950).

[4]) Alexandrow und Lazurkin, siehe B. J. Brajnikow, Plastics **8**, 44 (1944).

[5]) Wirk, A., Telegraphen-, Fernsprech- und Funktechnik **8**, 211 (1936).

[6]) Müller, F. H., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. l. c.

Tagungsberichte

Chromatographische Trennverfahren

Teilbericht über die 49. Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie vom 18.—21. Mai 1950 in Marburg/L.

Von E. Beyer (Göttingen)

(Eingegangen am 16. September 1950)

Die 49. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie vom 18. bis 21. Mai 1950 war den Grenzgebieten zwischen physikalischer und organischer Chemie gewidmet und zwar vor allem der Chromatographie und der Ultrarot- und Ramanspektroskopie.

H. Brockmann-Göttingen, der das chromatographische Programm vorbereitet hatte, brachte zunächst einen historischen Überblick und Rückblick auf die Entwicklung der Chromatographie. Er zeichnete den Weg auf, den dieses Verfahren nach der Entdeckung durch Tswett im Jahre 1906 und seiner Wiederentdeckung 1931 durch Kuhn nahm. Anschließend sprach er dann über die Erweiterung dieser sehr erfolgreichen Trennmethode durch die Verteilungschromatographie, bei der das Stoffgemisch zwischen zwei begrenzt mischbaren Flüssigkeiten im Gegenstrom verteilt wird, wobei die als stationäre Phase fungierende Flüssigkeit von einem porösen Träger aufgesaugt wird. Dieses Verfahren wurde besonders von Martin, Gordon und Synge in der Papierchromatographie vervollkommnet und ist in dieser Form vor allem zur Trennung kleiner Mengen Zucker, Aminosäuren usw. sehr gut geeignet. Nach einem kurzen Blick auf die von Schwab erstmalig ausgeführte Austauschadsorption schloß der Vortragende diese Einleitung mit einer Bemerkung über die bereits mögliche großtechnische Anwendung der Chromatographie, wie sie etwa im Manhattan-Projekt realisiert wurde*).

Aus dem Gebiet seiner eigenen Arbeiten heraus sprach Brockmann über die Chromatographie farbloser Stoffe mittels fluoreszierender Adsorbentien. Nach einer kurzen Schilderung der bisher benutzten Methoden zur Chromatographie farbloser Verbindungen (Teststrichmethode, flüssiges Chromatogramm usw.) und ihrer Mängel folgte eine Darstellung der Chromatographie mit Hilfe fluoreszierender Adsorbentien. Zunächst fand hierzu die einfache Analysenquarzlampe Verwendung, deren Filter im wesentlichen nur die Strahlung Hg 365 mμ des Quecksilberspektrums durchläßt, und die zur Chromatographie solcher Stoffe mit fluoreszierenden Adsorbentien geeignet ist, die im langwelligen Ultraviolett absorbieren. Für kürzerwellig absorbierende Substanzen wurde vor die Analysenlampe statt des üblichen Schwarzglasfilters eine Chlorgasküvette geschaltet mit einem Filterbereich bei ∼ 250 mμ. Gewisse anfängliche Mängel dieses Filters konnten beseitigt werden, und es resultierte schließlich ein dünnes, recht brauchbares Filter. Prinzipielle Unzulänglichkeiten der Filter, wie ihre geringe Lichtstärke, das fast vollständige Fehlen solcher Filterkombinationen im kurzwelligen Ultraviolett (abgesehen von o. a. Chlorgas-UG 5 Glasfilter) und die Notwendigkeit eines ganzen Filtersatzes zur Schaffung jeweils optimaler Fluoreszenzbedingungen für Adsorbens und absorbierende Substanz, veranlaßten Brockmann zur Entwicklung eines lichtstarken Monochromators durch E. Beyer. Die Einzelheiten dieses Gerätes, das aus einem Eisenbogen, einer Quarzlinse und einem Steinsalzprisma besteht, und seine Vorzüge wurden gezeigt und diskutiert. Anschließend behandelte der Vortragende seine Arbeiten über die Entwicklung neuer fluoreszierender Adsorbentien, die das bisher gebräuchliche Aluminiumoxyd-Morin zu ersetzen bzw. zu ergänzen vermögen. Im einzelnen werden besonders das Anfärben des Al_2O_3 mit dem Na-Salz der 3-Oxypyren 5, 8, 10-Trisulfosäure und das Zumischen von Leuchtfarbe K4 grün I als sehr gut geeignet hervorgehoben, da sie sich durch sehr helle Fluoreszenz auszeichnen und — im Falle der Leuchtfarbe — die Herstellung der Fluoreszenzbedingung für alle Adsorbentien aller Aktivitätsstufen möglich ist. Dann erwähnte Brockmann eine weitere von E. Beyer in seinem Institut entwickelte Methode zur Chromatographie farbloser Verbindungen mit Hilfe der UV-Photographie; er zeigte die Einfachheit dieses Verfahrens, das außer einer Lichtquelle lediglich einen mit einer Quarzlinse versehenen, lichtdichten Kasten als Kamera erfordert. Einige auf diese Weise hergestellte Aufnahmen, die unmittelbar auf Kontaktpapier aufgenommen wurden, demonstrierten die Brauchbarkeit dieses Verfahrens und führten im Verein mit den oben erwähnten Methoden zu dem Ergebnis, daß die Chromatographie farbloser Stoffe

*) Kolloid-Z. **116**, 3, 171 (1950).

nunmehr fast ebenso bequem durchführbar ist wie die der farbigen Substanzen. Ein weiterer Teil des Vortrages von Brockmann beschäftigte sich mit dem Zusammenhang von Konstitution und Adsorbierbarkeit einer Verbindung. Untersuchungen in dieser Richtung können für die Praxis der Chromatographie ebenso wertvoll sein wie für die theoretische Deutung des Adsorptionsmechanismus. Obgleich bereits die schon sehr frühzeitig untersuchten Karotinoidverbindungen solche Zusammenhänge andeuteten, fehlen bisher systematische Untersuchungen dieser Frage. An zwei aus einer Reihe der als Testsubstanzen**) benutzten Azofarbstoffe wird der Einfluß von Adsorbens und Lösungsmittel auf die nur relativ bestimmbare Adsorptionsrangordnung aufgezeigt. Die Untersuchungen an umfangreichem Material lassen erkennen, daß das chromatographische Verhalten einer Verbindung entscheidend von ihren funktionellen Gruppen bestimmt ist. Diese Beobachtung wird an einer Reihe von Derivaten mit jeweils gleichem Grundkörper, die an Aluminiumoxyd aus Tetrachlorkohlenstoff chromatographiert wurden, belegt. Ein Wechsel von Adsorbens oder Lösungsmittel ändert oft die Reihenfolge, ein Effekt, dessen Kenntnis ebenso wie die des Substituenteneinflusses wertvolle Hinweise und Voraussagen für die Chromatographierbarkeit einer Substanz und ihre günstigsten Bedingungen gibt. Die eventuelle Änderung der Adsorptionsrangordnung bei Variation des Adsorbens führt Brockmann auf verschiedenartige Bindung an das Adsorbens zurück, wobei neben Wasserstoffbrückenbindung, Komplexsalzbildung und Dipolanlagerung die Salzbildung eine wichtige Rolle spielt, wie an Beispielen gezeigt wird.

G. Hesse-Freiburg bewies an Hand von Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf von Adsorptionsvorgängen in der Gasphase sehr eindrucksvoll, daß häufig gerade die wenig aktiven Adsorbentien viel bessere Trennwirkung zeigen als sie an den guten, d. h. recht aktiven Adsorptionsmitteln, erzielt werden. Die Untersuchungen stützen sich auf Beobachtungen, die an Kieselgel und Aktivkohle, wie sie zur Adsorption aus der Gasphase als sehr aktive Substanzen fast ausschließlich verwendet werden, schon sehr bald nach der Beschickung einen Durchbruch des adsorbierten Stoffes mit dem Trägergas erkennen lassen. Genauere Nachprüfung dieser Feststellung zeigte, daß dieser schnelle Durchbruch nicht in mangelnden Unterschieden des adsorptiven Verhaltens der zu trennenden Stoffe begründet liegt, sondern durch zu langsame bzw. unvollständige Adsorption bedingt ist. In einer besonders hierzu entwickelten Apparatur wurden nach einer der Dampfdichtebestimmung von V. Meyer sehr ähnlichen Methode die bei vorgegebener Temperatur adsorbierten Mengen als Funktion der Zeit gemessen. Die aufgenommenen Diagramme gestatten zugleich die Ermittlung der Halbwertszeit der Adsorption und der Adsorptionskapazität. Die resultierenden Werte zeigen, daß für grobes Kieselgel und grobe Kohle Halbwertszeiten erhalten werden, die größer sind oder zumindest in der Größenordnung der Berührungszeit liegen, wie sie sich aus der Trennsäulenlänge und der Gasstromgeschwindigkeit bestimmen läßt. Dies heißt aber, daß für solche Adsorbentien höchstens eine einmalige Adsorption aller Moleküle erfolgt.

**) Brockmann, H. u. H. Schodder, Ber. Dtsch. Chem. Ges.

Das auf diese Weise erhaltene Beobachtungsmaterial bestätigt die Überlegenheit feinkörniger Adsorbentien und ebenso die bessere Wirksamkeit der „schlechten" Tonerde.

Eine Vorbehandlung des Adsorptionsmittels mit Säuren oder Basen führt zu einer Variation der Halbwertszeit und der Kapazität; sie kann für isomere Verbindungen verschieden in der Größe und eventuell sogar der Richtung der Änderung sein. Da ganz ähnliche Verhältnisse auch für die Adsorption aus Lösungen vorliegen, wie der Vortragende etwa für Azobenzol aus Cyclohexan demonstrierte, lassen sich auf diese Weise spezifisch wirkende Adsorptionsmittel für die Chromatographie günstig gewinnen.

Ein verlesener Vortrag von Th. Bersin-Marburg unterstrich die große Bedeutung von Austauschadsorptionsvorgängen im biochemischen Geschehen der Natur. Die Ausführungen zeigten deutlich, daß die als Austauschadsorption bezeichnete Verdrängung von Gegenionen an der Oberfläche hochmolekularer Partikel dort eine ungleich größere Rolle spielen als in der chemischen Präparations- und Analysentechnik. Der Boden mit seinen Tonerde- und Humusteilchen ist wohl das größte Austauschsystem; an ihm werden auf dem Wege der Austauschadsorption die Nährsalze freigegeben, die dann in der Pflanze ihrerseits durch den gleichen Prozeß gegen die dort stets vorhandenen H^+- und HCO_3^--Ionen ausgetauscht werden. Hierbei fungieren hochpolymere Verbindungen der Pflanze, wie Polyuronsäuren und Polynucleotide, als Austauscher. Der Prozeß kann etwa für einen Kationenaustausch folgendermaßen schematisiert werden:

$$\boxed{\text{Azidoid}}\text{-Kat}^+ + \text{Kat}_1^+\,\text{An}_1^- \rightleftarrows \boxed{\text{Azidoid}}\text{-Kat}_1^+ + \text{Kat}^+\,\text{An}_1^-$$

Ganz analog wäre ein Anionenaustausch zu formulieren, wobei ein Riesenkation als Basoid wirksam wird und seine anionischen Gegenionen gegen die der Verbindung $Kat_1^+ An_1^-$ auszutauschen vermag. Aber nicht nur als Ionenprozesse im Sinne eines reziproken Salzpaares in wäßrigen Medien spielen sich solche Vorgänge ab, sondern sie können ebenfalls für nichtwäßrige Lösungsmittel gedacht werden und sind als solche auch gefunden worden. Hier treten vorwiegend Dipolwirkungen an die Stelle der Ionenreaktionen, die durch Polarisation protonenaffine Stoffe sich wechselseitig verdrängen lassen. Der Autor vermochte weiterhin zu zeigen, daß auch im Zellgeschehen des tierischen und menschlichen Körpers als typische Grenzflächenvorgänge solche Austauschprozesse bestimmend eingreifen. Diese Fragen stehen in engem Zusammenhang mit der Muskelkontraktion, der enzymatischen Substrathemmung, der Ödembildung und ähnlichen physiologischen Problemen.

Schließlich wurde eine Methode angegeben, die eine qualitative Einordnung der Ionen und protonenaffinen Stoffe nach ihrer Adsorptionsaffinität gestattet. Man schüttelt zu diesem Zweck ein angefärbtes Adsorbens mit einer Lösung der austauschfähigen Substanz und bestimmt durch Photometrierung der abzentrifugierten Lösung die Entfärbung des Adsorbens.

Th. Wieland-Mainz gab in seinem Vortrag über die Trennung von Aminosäuren durch Papierchromatographie zunächst einen Überblick über die verschiedenen Praktiken dieser Methode, der sich gerade im Zeitalter der Naturstoffuntersuchun-

gen ein weites Anwendungsgebiet erschließt. Wieland erwähnte die verschiedenen heute der Papierchromatographie zugänglichen Stoffklassen. Anschließend wandte er sich speziell den Aminosäuren zu und sprach über die dabei benutzten Lösungsmittel und die qualitativen Nachweismethoden der im Chromatogramm enthaltenen Bestandteile. Einen weiteren Teil seines Vortrages widmete er seinen Arbeiten auf dem Gebiet der Retentionsanalyse. Man nutzt dabei bekanntlich die Tatsache aus, daß sich die zunächst geradlinige Frontlinie eines in einen Papierbogen gesaugten Stoffes beim Auftreffen auf ein Hindernis in Form eines reaktionsfähigen Stoffes derart verändert, daß an der Stelle des Hindernisses der aufsteigende Stoff bis zur vollständigen Reaktion mit dem „Hindernis" retentiert wird. Die Größe der Retentionszone läßt sich planimetrisch erfassen und ist ein Maß für die Menge des als Fleck aufgebrachten Hindernisstoffes. Voraussetzung für eine ausreichend genaue Bestimmung ist eine schnelle Reaktion des aufsteigenden Reagenzes mit der Aminosäure und eine vernachlässigbare Lückenschrumpfung, damit die Proportionalität der Lücke zur Substanzkonzentration gewahrt ist. Als Reagenz hat sich eine Lösung von Cu-Azetat in Tetrahydrofuran gut bewährt, das bei hoher Aminosäurenkonzentration als tiefblauer Kupferkomplex, bei geringeren Mengen erst nach anschließender Entwicklung mit Rubeanwasserstoff sichtbar wird. Dieses Verfahren ist aber nicht nur auf Aminosäuren beschränkt; auch Säuren werden beim Aufsaugen in einen Papierbogen von Basenflecken retentiert, und der H-Ionenfrontverlauf läßt sich durch Besprühen mit Indikatorlösung entwickeln. Weiterhin lassen sich Proteinflecken als Pherogramm oder Chromatogramm mit Trichloressigsäure und anschließender Entwicklung mit Indikatorlösung retentiometrisch analysieren. Für Ketosäuren hat sich die Retentionsanalyse bei Verwendung von o-Phenylendiamin als Reagenz ebenfalls bewährt. Versuche, die bei der retentionsanalytischen Bestimmung von Aminosäuren radioaktives Cu-Azetat mit Cu^{64} verwendeten, ließen sich häufig mittels Geiger-Müller-Zählrohr oder durch Kopie des radioaktiven Streifens auf einen Röntgenfilm leicht auswerten. Abschließend wurde die Chromatographie durch Säulen aus gepulverter Zellulose besprochen und die Konstruktion eines Fraktionskollektors zum fraktionierten Auffangen des Säulendurchlaufes, ein Gerät, das bei langsam laufenden Chromatogrammen von unschätzbarem Wert ist.

An diese Hauptthemen des Chromatographieprogrammes schlossen sich einige kürzere Vorträge über spezielle Fragen an, in denen zunächst H. Hoyer-Leverkusen über die Wasserstoffbrükkenbindung und chromatographische Trennbarkeit isomerer Stoffe sprach. An zahlreichen Beispielen von Oxy- und Aminoanthrachinonen und aromatischen Oxynitro- und Oxyazoverbindungen konnte der Vortragende zeigen, daß Isomere sich relativ leicht trennen lassen, wenn eines dieser Isomeren durch entsprechende Stellung von Hydroxylgruppen zur Wasserstoffbrückenbindung befähigt ist. Diese Verbindung weist dann nämlich seinen Isomeren gegenüber eine größere Kohlenwasserstoffähnlichkeit und damit eine geringere Adsorptionsaffinität in der Säule auf. Auch die Wintersteinschen Regeln über die Beziehung zwischen Adsorptionsrangordnung einerseits und Hydroxylgruppenzahl bzw. Farbtiefe andererseits bedürfen unter Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindung einer entsprechenden Einschränkung.

W. Fischer-Hannover behandelte die chromatographische Trennung von Elektrolyten und zeigte, daß hierbei — soweit es sich nicht um alkalifreie Tonerde handelt — zwei Effekte auftreten: erstens Austausch der Na-Ionen des Adsorbens gegen äquivalente Kationen des Elektrolyten und zweitens zusätzliche Adsorption von Elektrolytkationen. Damit erklären sich eine Reihe bekannter aber bisher nicht deutbarer Beobachtungen bei der Chromatographie von Elektrolytlösungen und die Schwierigkeit einer sauberen quantitativen Trennung solcher Substanzen.

K. Cruse-Aachen trug über die chromatographische Trennung von m-Dinitrobenzol und s-Trinitrobenzol vor, die er gemeinsam mit R. Mittag untersucht hatte, und kam auf Grund der dabei auftretenden Farberscheinungen zu dem Ergebnis, daß die Adsorption ein der Komplexbildung — etwa mit Natriumalkoholat — ganz analoger Vorgang sei.

H. Martin-Kiel ist, wie aus seinem Beitrag über die asymmetrische Adsorption von Mandelsäure an Wollkeratin hervorgeht, eine trennende Anreicherung der optischen Antipoden der Mandel- und Zitronensäure gelungen. Dazu wird ein endloses Wollband benutzt, das einer strömenden Lösung von racemischer Mandelsäure entgegengeführt wird. Dabei wird der größte Teil der Substanz unspezifisch gebunden und leicht wieder im Gegenstrom ausgewaschen, während ein kleiner, selektiv und sehr fest gebundener Teil mit einem Überschuß an D-Säure zum anderen Ende der Apparatur befördert wird. Die Messungen deuten auf zwei verschieden geartete Bindungszentren im Wollkollagen für Mandelsäure hin.

Der Vortrag von R. Lindner-Göteborg über die radiometrische Adsorptionsanalyse demonstrierte die Verwendung der chromatographischen Verfahren bei der Isolation und Identifikation radioaktiver Atomarten. Im Institut von Otto Hahn war diese Methode zur Trennung der Uranspaltprodukte mittels Aluminiumoxyd entwickelt worden. Unabhängig davon benutzten es die Amerikaner im Rahmen des Manhattan-Projekts zur Trennung radioaktiver seltener Erden. In USA verwendete man meist Kunstharzaustauscher mit gutem Erfolg. Durch Automatisierung und Weiterentwicklung bis zum großtechnischen Maßstab gelang in Amerika die Isolation seltener Erden in Mengen von einigen Kilogramm.

Abschließend führte E. Beyer als Ergänzung zu dem Vortrag H. Brockmann die Chromatographie farbloser Stoffe im Experiment vor. Er zeigte zunächst vergleichend die verschiedenen fluoreszierenden Adsorbentien, weiterhin die Absorptionsverhältnisse und die Anwendungsmöglichkeit der Geräte bei der Chromatographie lang- und kurzwellig adsorbierender Substanzen einzeln und als Trennung. Ein weiterer Versuch demonstrierte die beiden möglichen Mechanismen für das Sichtbarwerden der farblosen Zonen: entweder durch einfache Absorption oder durch Fluoreszenzlöschung. In Verbindung mit der Vorführung verschiedener Leuchtschirme erläuterte ein weiteres Experiment die Anwendungsmöglichkeit der Fluoreszenzindikation bei der Verteilungschromatographie farbloser Stoffe in flüssiger Phase.

24. Nationales Kolloid-Symposium der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft, St. Louis, Miss., USA., 15–17. Juni 1950

Von E. A. Hauser (Cambridge, Mass.) (Eingegangen am 14. Juli 1950)

Das diesjährige Symposium unterschied sich von den bisherigen dadurch, daß es nicht nur Vorträge von allgemeinem Interesse brachte, sondern daß es sich vor allem auf drei Spezialgebiete, nämlich „Hochmolekulare Verbindungen von biologischem Interesse", „Physikalische Adsorption" und „Kolloidchemie der Silizium-Verbindungen" konzentrierte. Über das erste Thema wurden 8 Vorträge gehalten, die sich vor allem mit der Isolierung von Lipoiden und Lipoeiweißstoffen des menschlichen Blutes, der Separierung der Eiweißkomponenten von menschlichem Plasma und der Verwandlung von Fibrinogen in Fibrin befaßten. Von ganz besonderem Interesse war der Vortrag des Nobelpreisträgers Carl F. Cori über: Enzymatische Synthese und Degradierung von Stärke und Glykogen. Über Adsorption wurden acht Vorträge gehalten, die alle einen stark physiko-chemischen Einschlag zeigten. Nach der Teilnahme zu schließen, erregten die sechs Vorträge über die Kolloidchemie der Siliciumverbindungen das größte Interesse. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß sie völlig neue wissenschaftliche Entdeckungen und ihre industriellen Anwendungen zum Thema hatten. Für die Leser der Kolloid-Zeitschrift dürfte von besonderem Interesse sein, daß von den Vorträgen mit einer einzigen Ausnahme („Die Eigenschaften und das Molekulargewicht einiger Silicone-Polymere") alle entweder von in Deutschland geschulten Wissenschaftlern oder deren Mitarbeitern gehalten wurden oder auf deren Arbeiten aufgebaut waren. Von besonderer Bedeutung vom rein wissenschaftlichen kolloidchemischen Standpunkt waren die Vorträge von E. A. Weyl, Pennsylvania State College, über „Bildung der elektrischen Doppelschicht auf Grund der Polarisation der Oberflächenionen" (Dr. Weyl war seinerzeit Leiter des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Silikatforschung in Berlin-Dahlem) und der Vortrag von Hansen und Mitarbeitern über „Die Oberflächenstruktur und die kolloidchemischen Eigenschaften von Siliciumverbindungen".

In der allgemeinen Gruppe verdienen die Vorträge von Frau Vold über „Die Bedeutung von Gegenionen, Solvatation und Löslichkeit in Mizellen" und von W. Heller über „Die Entwicklung und das Verhalten von Taktoiden" besondere Erwähnung.

I. Hochmolekulare Verbindungen von biologischem Interesse

Smith, E. L., R. Lumry u. W. J. Polglase-University of Utah, Col. of Medicin, Salt Lake City: **Der van der Waals-Faktor bei der Wechselwirkung Karboxypeptidase-Substrat.**

Vorangegangene Untersuchungen hatten gezeigt, daß Karboxydase mit der freien Karboxylgruppe und dem Peptidkarbonyl des Substrates in Wechselwirkung tritt und daß auch die Seitenkette der endständigen Aminosäure mit dem Enzym reagiert. Die Natur dieser Seitenkette spielt bei der Bestimmung der Affinität des Enzyms zum Substrat eine Hauptrolle. Die auftretenden Kräfte wurden mittels Inhibitoren untersucht, die keine empfindliche Bindung aufweisen. Verschiedene Säuren RCOOH mit aliphatischen, aromatischen und alizyklischen Substituenten R wurden herangezogen. Der Einfluß der Anordnung, des Abstandes und des Charakters von R wurde durch Messung der Gleichgewichtskonstanten K für den Enzym-Inhibitor-Komplex festgestellt. Die Temperaturabhängigkeit von K legt die Deutung nahe, daß niedrige Energien (van der Waalssche Kräfte) bei der Wechselwirkung von R mit dem Protein im Spiele sind. Die Nichtspezifität dieser Wechselwirkung ist auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß das Enzym Substrate des Typs Karbobenzoxyglykylaminosäure hydrolysiert (diese Aminosäure kommt zwar nicht in der Natur vor, besitzt aber alle Voraussetzungen für van der Waalssche Wechselwirkung ähnlich der bei natürlichen Aminosäuren). Dies wurde an Substraten mit den Komponenten Thienylalanin, Naphthylalanin, Phenylalanin mit CH_3, Cl, F und Br als Substituenten in o-, m- und p-Stellung verfolgt.

Klotz, J. M. u. H. A. Fiess-Northwestern University, Evastone, Illinois: **Die Thermodynamik von Metall-Protein-Verbindungen: Kupfer mit α-Kasein, β-Kasein, β-Laktoglobulin und verwandten Proteinen.**

Frühere quantitative Studien über die Bindung von Kupfer durch Rinderserumalbumin in Azetatpuffer bei einem pH von etwa 5 wurden auf höhere pH-Werte und andere Puffersysteme (Zitrat, Phosphat) ausgedehnt. Bei höherem pH ist die Komplexbildung ausgeprägter, ausgenommen in Gegenwart von Zitrat. Die Temperaturabhängigkeit der Bindung wurde gleichfalls geprüft, und außerdem wurden die freien Energien, die Entropien und Enthalpien des Vorganges berechnet.

Ähnliche Messungen wurden auch mit 3 Proteinfraktionen durchgeführt, die aus frischer Milch mit Hilfe der Warnerschen Methoden isoliert worden waren. In jedem Fall wurden Wirkung von pH, Puffer und Temperatur untersucht und die angenäherten Werte für die thermodynamischen Funktionen berechnet. Im allgemeinen nimmt die Bindungsfestigkeit in der Reihenfolge zu: β-Laktoglobulin, Rinderserumalbumin, β-Kasein, α-Kasein. Beziehungen zwischen dem Vermögen, eine Bindung zu bilden, und der Zusammensetzung der Aminosäuren des Proteins kamen zur Sprache. Diese Beziehungen im Verein mit spektroskopischen Beobachtungen an Kupfer-Komplexen mit verschiedenen Proteinen wurden zur Gewinnung weiterer spezieller Aussagen über die Natur der untersuchten Bindungen verwertet.

Velick, S. F., J. Harting u. J. E. Hayes jr.-Washington Univ., St. Louis, Missouri: **Die Wechselwirkung Enzyme - kleine Ionen: II. Glycerinaldehydphosphatdehydrogenase (GPD) und ihre Substrate.**

Kristallisierte GPD**) aus Kaninchenmuskeln hat ein Molekulargewicht von etwa 120000. Auf Grund der Verteilung der Aminosäuren mußte man einen isoelektrischen Punkt über pH 9 erwarten, aber infolge einer starken Affinität des Proteins zu Anionen fallen die isoelektrischen Punkte in Phosphatpuffern vom neutralen bis ins saure Gebiet und lassen eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit von der Phosphationen-Konzentration erkennen. Die

*) Übersetzt von Dr. L. Sieg, Marburg/L.

**) Glyceraldehyde phosphate dehydrogenase.

Bindung des Phosphations durch das Enzym wurde mittels Dialysengleichgewichten in Abhängigkeit von p_H und Konzentration untersucht; die so gewonnenen Ergebnisse wurden mit denen der elektrophoretischen Analyse verglichen.

Die durch das Enzym katalysierte Reaktion ist eine reversible Reaktion zwischen Orthophosphation, 3-Phosphoglyzerinaldehyd und Diphosphopyridinnukleotid (DPN). Ein Molekül Protein bindet 2 Moleküle DPN so fest, daß sie nur schwierig durch Dialyse entfernt werden können, obwohl das gebundene DPN mit radioaktivem DPN in der Lösung in Austausch tritt. Das gebundene DPN kann durch selektive Adsorption an Aktivkohle entfernt werden. Die mit verschiedenen Methoden untersuchte Wiedervereinigung von DPN mit dem Enzym läßt auf eine freie Energie der Dissoziation im Betrage von mehr als 10 kcal/Mol schließen. Verschiedene Fragen der Beziehungen zwischen Affinitäten, Reaktionskinetik und physikalischen Eigenschaften des Enzymsubstrats bzw. Proteins wurden erörtert.

Baldwin, R. L., P. M. Laughton und R. A. Alberty - Department of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wisconsin: **Homogenität und elektrophoretisches Verhalten von Proteinen: III. Chemisch behandeltes Rinderserumalbumin.**

Wenn ein Polyelektrolyt der Elektrophorese am mittleren isoelektrischen Punkt unterworfen wird, liefert sein Schlierenbild nach der Korrektur für Diffusion seine Beweglichkeits-Verteilung. Während Diffusion und Sedimentation über Heterogenität in Größe, Gestalt und Gewicht Aufschlüsse geben können, läßt die reversible Grenzspreitung kleine Unterschiede in der Ladung erkennen, die entweder von einer Reaktion, Bindung von kleinen Ionen oder von ursprünglicher Heterogenität herrühren.

Die Autoren entwickelten ein einfaches Verfahren zur Korrektur nicht-Gaußscher Beweglichkeitsverteilung für Diffusion. Die Bedingungen, unter denen die Unsicherheit dieser Korrektur im Vergleich zu den experimentellen Fehlern vernachlässigbar ist, konnten festgelegt werden. Rinderserumalbumin wurde als Ausgangsmaterial benutzt, da es an seinem isoelektrischen Punkte völlig homogen ist.

Da die meisten Reaktionen von Proteinen eine ganze Reihe von Gruppen in jedem Molekül betreffen, erfordern die Gesetze der Wahrscheinlichkeit, daß jedes Produkt einer unvollständigen Reaktion heterogen hinsichtlich der Zahl der in Reaktion getretenen Gruppen ist. Wenn eine mit Ladungsänderung verknüpfte partielle Reaktion an einem ursprünglich homogenen Material abläuft, ist es möglich, theoretisch abgeleitete Vorstellungen über die Verteilung der in Reaktion getretenen Gruppen an Hand der experimentell gefundenen Beweglichkeitsverteilung nachzuprüfen. Andererseits, wenn das Ausgangsmaterial elektrophoretisch homogen, chemisch aber heterogen ist, bieten partielle Reaktionen ein empfindliches Verfahren zur Auffindung der Art der Heterogenität dar. Nach Behandlung von Rinderserum mit salpetriger Säure wurden chemisch verschiedenartige Stoffe beobachtet.

Arthur jr., J. C. u. F. A. Crenshaw-Southern Regional Research Labor. New Orleans 19, Lousiana: **Wechselwirkung zwischen Erdnußprotein und Alkalichloriden in wäßriger Lösung.**

Die Wechselwirkung zwischen Erdnußprotein und LiCl, NaCl und KCl in wäßriger Lösung wurden aus Messungen elektromotorischer Kräfte von Konzentrationsketten des Typs: Ag + AgCl, MCl (0,1 m), MCl (0,1 m) + Protein, AgCl + Ag berechnet. Änderungen der EMK bis zu 10—15 mV traten auf; die Genauigkeit an sich betrug 0,05 bis 0,10 mV. Die Wirkung des Erdnußproteins auf die Alkalichloride in wäßriger Lösung wurde bei 5°, 15°, 25° und 35° C und in dem Bereich von 0,1—1,0 molarem Gehalt an Alkalichlorid und 0,01—1% Protein verfolgt.

Die Wechselwirkung zwischen Protein und Alkalichloriden wurde mit der Wechselwirkung zwischen Glyzin und Serumproteinen und den Alkalichloriden verglichen. Die relativen Aussalzeffekte der Alkalichloride auf Erdnußprotein in wäßriger Lösung ließen sich berechnen.

Surgenow, D. M., B. Alexander, K. Schmid u. R. Goldstein-Univ. Labor. Physical Chem. Harvard Univ. and Research Labor. Beth Israel Hospital, Boston and Dep. of Medicine, Harvard Med. School: **Trennung der Protein-Komponenten von menschlichem Plasma II.**

Behandlung mit Harzaustauschern ermöglicht die Trennung und das Studium der Proteinkomponenten des Blutes in einem Zustand, der außerordentlich dem natürlichen ähnelt und bisher nicht herzustellen war. Die Eliminierung 1. anti-koagulierender Bestandteile, 2. des Kalziums, das bei der Prothrombin-Umwandlung beteiligt ist, 3. anderer zweiwertiger Kationen, die Enzyme aktivieren, 4. feuchter Oberflächen, die für Leukozyten, Blutplättchen und gewisse Plasmaproteine schädlich sind, zusammen mit der Verwendung von Fibrinogen oder anderen asymmetrischen Molekülen zur Verstärkung der Sedimentation der roten Blutkörperchen stellen neue Fortschritte des von den Autoren verwendeten Verfahrens zur Sammlung und Trennung der Elemente und Plasmaproteine des menschlichen Blutes dar.

Die milden Bedingungen und die große Spezifität, die bei den Trennungen erreicht wurde, hängten von den Wechselwirkungen zwischen Protein und Protein bzw. Protein und Salz ab. Unterschiede im Verhalten verschiedener Salze von wohlbekannten Proteinkomponenten wurden ausgenützt, und so konnten einige neue Verbindungen, die mit den bisher verwendeten Methoden schwierig abzutrennen waren, isoliert werden.

Die Abwesenheit von Zitrat ermöglichte den Ansatz von $BaSO_4$ für die bekannte quantitative Adsorption von Prothrombin aus dem Plasma. Fraktionierte Elution und Fällung erlaubten die Trennung und Reinigung von Prothombin und anderen für die Koagulation wichtigen Komponenten.

Das Verfahren bei der Trennung wurde in Einzelheiten geschildert.

Shulman, S. u. J. D. Ferry-Dep. of. Chem., University Wisconsin, Madison Wisc.: **Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin IV. Sedimentations- und Viskositätsstudien an gehemmten koagulierenden Systemen.**

Die Koagulation von Rinderfibrinogen durch Thrombin kann durch verschiedene Reagentien wie z. B. Hexamethylenglykol auffällig verzögert werden. Unter Bedingungen, bei denen die Koagulationszeit ohne Reagenszusatz 10 Minuten beträgt, verhindert die Gegenwart von 0,36 Mol Hexamethylenglykol die Gerinnung auf die Dauer mindestens einiger Wochen; wie sich aus Messungen sowohl der Sedimentation als auch der Viskosität ergibt, wird die Reaktion gewiß sogar völlig verhindert. Fibrinogen allein (Fraktion I) zeigt eine einzelne ziemlich scharfe Spitze in der Svedberg-Ultrazentrifuge und eine Sedimentationskonstante 8,5s, auf die Konzentration 0 extrapoliert;

dieser Wert ergibt sich mit und ohne Hexamethylenglykol. Eine Mischung von Fibrinogen und Thrombin mit 0,36 Mol Hexamethylenglykol zeigt 2 Spitzen; die kleinere scheint mit der des unbehandelten Fibrinogens identisch zu sein, während die andere sehr scharf ist und zu einer Sedimentationskonstanten von ungefähr 23,5s führt. Die relative Fläche dieser Fläche wächst allmählich mit der Zeit. Die spezifische Viskosität einer solchen gehemmten Mischung wächst auch mit der Zeit, obwohl sich die Viskositätszahl [η] („intrinsiv viscosity") nicht ändert.

Taylor, J. F.-Dep. of Biological Chem., Washington Univ. School of Medicine, St. Louis, Missouri: **Die elektrophoretische Beweglichkeit und Homogenität des Hämoglobins von Föten und Erwachsenen.**

Hämoglobin von Föten unterscheidet sich bekanntlich von dem Erwachsener hinsichtlich Zusammensetzung, Löslichkeit und Beständigkeit gegen Denaturierung bei hohem pH. Die zwei Varietäten haben bei gleicher Proteinkonzentration dasselbe Molekulargewicht. Andererseits zeigen sie in ihrem elektrophoretischen Verhalten gewisse Verschiedenheiten.

Menschliches fötales Carbonylhaemoglobin (HbCO) wurde aus frischem Blut von normalen voll entwickelten Föten, das der Erwachsenen aus Blutkonserve hergestellt. Die Elektrophorese wurde bei 2° in Phosphat-Puffern von verschiedener Ionenkonzentration im pH-Bereich 6—7,8 angesetzt. Die elektrophoretischen Beweglichkeiten und die isoelektrischen Punkte der beiden Arten des HbCO waren unter entsprechenden Bedingungen völlig identisch. Obwohl auf- und absteigende Äste der Diagramme bei pH-Werten unter dem isoelektrischen Punkt nicht gegenläufig waren, wurde Auflösung der Grenzen, was die Anwesenheit von mehr als bei einer Komponente angezeigt hätte, nicht beobachtet. Deutliche reversible Grenzspreitung am isoelektrischen Punkt bei niedrigen Ionenkonzentrationen wies andererseits darauf hin, daß keine der beiden Arten des HbCO völlig homogen ist. Da diese Hämoglobine zu einem beträchtlichen Teil bei Proteinkonzentrationen unter 1% in 2 Halbmoleküle aufspalten, wurde die Beziehung zwischen dieser Dissoziation und der in Erscheinung tretenden Heterogenität untersucht.

II. Physikalische Adsorption

Emmett, P. H.-Mellon Institute of Industrial Research, Pittsburgh, Penns.: **Einleitende Bemerkungen zur physikalischen Adsorption.**

McMillan, W. ü. E. Teller-Univ. of California, Berkeley, California and Los Alamos Scient. Lab. New Mexico: **Die Annahmen der Brunauer-Emmett-Teller-(BET-)Theorie.**

Für Isothermen des Types II läßt die BET-Theorie allgemein für die Gebiete stärkerer Adsorption eine zu große Adsorption bei gegebenem relativem Drucke erwarten. Abgesehen von der Frage der Gleichförmigkeit der adsorbierenden Oberfläche macht diese Theorie zwei prinzipielle Annahmen: a) die Zahl der an einem bestimmten Flächenstück adsorbierten Moleküle ist unabhängig von der entsprechenden Zahl auf den Nachbarstücken, b) die Energie der Adsorption in der ersten Schicht ist einheitlich, für alle höheren Schichten ist sie identisch mit der Verflüssigungsenergie.

Annahme (a) ist gleichwertig mit Vernachlässigung der Einschränkungen, die sich infolge der Oberflächenspannung ergeben, während (b) die Ausdehnung der van der Waalsschen Kräfte, die von der adsorbierenden Oberfläche ausgehen, in die adsorbierte Phase hinein unberücksichtigt läßt. Die Autoren zeigten, daß Beibehaltung von (b) bei Ersatz von (a) durch physikalisch besser fundierte Annahmen auf viel zu niedrige Werte für die Menge des Adsorbates führt, umgekehrt Beibehaltung von (a) und Ersatz von (b) durch detaillierte Betrachtungen eine stärkere Adsorption postuliert als die BET-Theorie. Halsey und Hill haben eine dritte Möglichkeit geprüft, nämlich: Aufgabe von (b) und Annahme einer unbegrenzten Oberflächenspannung, d. h. Behandlung der adsorbierten Phase als einer Platte von gleichmäßiger Dicke. Berechnungen des Oberflächenspannungseffektes im einzelnen seitens der Autoren ergaben eine Gleichung für die Isothermen von derselben funktionellen Form wie die Hills, aber mit wesentlich kleineren Koeffizienten. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen Hills zeigte, daß seine Behandlung für Ausnahmefälle berechtigt ist.

Halsey, G.D. jr.-Harvard University, Cambridge, Mass.: **Die Adsorptionsgeschwindigkeit an einer ungleichförmigen Oberfläche.**

Die Rolle, die Heterogenität der Oberfläche bei der Bestimmung der Gleichgewichtsisothermen spielt, war in früheren Arbeiten behandelt worden, diese Diskussion erstreckte sich auf das Problem der Adsorptionsgeschwindigkeit. Daten, die nach dem Verfahren von Taylor und Liang gewonnen waren, schienen besonders geeignet, die Effekte, die von der Heterogenität der Oberfläche herrühren, zu illustrieren. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie für die Adsorption der Adsorptionswärme proportional ist und daß die Oberfläche ein kontinuierliches Spektrum von Oberflächenenergien darstellt, können diese Daten reproduziert werden. Ausdrücke, die die Belegung der verschiedenen Flächen unter verschiedenen Bedingungen darstellen, wurden entwickelt.

Diese Ergebnisse legten den Schluß nahe, daß der eigentliche Weg zum Studium des Adsorptionsgleichgewichtes besser über die Bestimmung der Isobaren von hohen zu niederen Temperaturen als über die Isothermen führt.

Hill, T. L.-Naval Medical Research Institute, Bethesda, Maryland: **Thermodynamik der Adsorption an einem elastischen Adsorbens.**

Thermodynamische Gleichungen wurden abgeleitet, die für die Analyse experimenteller Daten und theoretischer Modelle für die Adsorption eines einkomponentigen Glases an einem elastischen Adsorbens (z. B. Gummi, Textilien, Proteinen usw.) von Nutzen sind. Solche Untersuchungen könnten z. B. auch unsere Kenntnisse, inwieweit sich die Strukturen von Elastomeren bei Dehnung ändern, fördern und bereichern.

Gasadsorption ist thermodynamisch eng verwandt mit Adsorption aus einer flüssigen Lösung, wobei nur der Gasdruck durch die Konzentration oder den Aktivitätskoeffizienten des Gelösten zu ersetzen ist. Es gibt neuere Anschauungen, daß Muskelkontraktion Adsorption von „Ionen" aus der Lösung an das Myosin zur Folge hat. Die allgemeine Fassung der Frage, die von Interesse ist, lautet: Wie ändert sich z. B. bei konstanter Tension die Länge des Adsorbens mit der Menge des adsorbierten Stoffes?

Der Autor gab einige thermodynamische Resultate: 1. Er diskutierte eine Gleichung, die zeigt, wie die Länge-Tension-Beziehung für den Fall adsorbierter Moleküle auf dem Adsorbens abhängt a) von der entsprechenden Beziehung für das reine

Adsorbens und b) von der Adsorptions-Isothermen (Länge konstant). 2. Wenn man von einem Zustande ausgeht, für den Länge, Spannung, Gleichgewichtsdruck und Menge des adsorbierten Gases gegeben ist, und nun Gas desorbiert, wobei einmal die Länge, einmal die Tension konstant bleibt, so liegt die Desorptionsisotherme bei konstanter Länge durchweg über der bei konstanter Spannung. Die Differenz der Flächen unter den beiden Kurven läßt sich zu der Länge-Tension-Kurve des reinen Adsorbens in Beziehung setzen.

Jura, G. u. D. Criddle-Dep. of Chem. Univ. of California Berkeley, Calif.: **Die Adsorptionsisothermen von Argon an Graphit von 63° K bis 78° K.**

Die Adsorptionsisothermen von Argon an Graphit wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 63° K und 78° K bestimmt. Das Argon war spektralrein, der Graphit enthielt weniger als 0,001% Asche, war frei von Sauerstoffverbindungen und hatte eine spezifische Fläche von 3,22 $m^2 g^{-1}$, wie sich durch Adsorption von Stickstoff bei 77,8° K ergab.

Die Isothermen wurden bis zu einer Maximalbelegung von 0,9 v_m untersucht. Diese Grenze war durch das verwendete McLeod-Manometer gesetzt. Der höchste beobachtete Druck betrug 0,02 Torr. Temperaturkonstanz konnte durch Einbringen der Apparatur in ein für diesen Temperaturbereich geeignetes Kalorimeter hergestellt werden.

Alle beobachteten Isothermen hatten bei Belegungen, die kleiner als 0,4 v_m waren, Sigmaform. Bei allen Temperaturen unter 68° K (außer bei 63° K, wo sich der Druck von 02 v_m bis zu 0,7 v_m um weniger als 10^{-3} Torr änderte) zeigten die Isothermen Diskontinuitäten des Volumens als Funktion des Druckes an, und zwar bei 66° K drei. Für die Zahl dieser Übergänge erster Ordnung sind 2 Erklärungen möglich: 1. Polymorphe Umwandlung einer zweidimensionalen kondensierten Phase, 2. Anwesenheit dreier verschiedener Oberflächen, wobei sich jede Umwandlung auf einer Oberfläche vollzieht. Die Umwandlungswärmen sind nur gering, nämlich 100 cal/mol. Die interessierenden thermodynamischen Größen wurden abgeschätzt.

Pierce, C. u. R. N. Smith-Pomona College, Claremont, California: **Kapillaren und ihr Einfluß auf die Adsorption.**

Auf Grund neuer Arbeiten werden zwei Arten von Kapillaren postuliert: Die der Klasse I füllen sich bei den niedrigen Relativdrucken, die gewöhnlich für Adsorption in der ersten Schicht kennzeichnend sind. Der Vorgang ist dabei der, daß Kondensation an einem Wand-zu-Wand-Meniskus eintritt, wobei Kräfte von den benachbarten Wandungen maßgebend sind. Die Weite von dergestalt sich füllenden Kapillaren kann etwa 8—10 Moleküldurchmesser betragen.

Kapillaren der Klasse II füllen sich, indem mehrschichtige Filme von gegenüberliegenden Wänden aufeinandertreffen und sich miteinander vereinigen. Solche Kapillaren füllen sich nur in dem Gebiete der höheren Relativdrucke, da solche Filme sich nur in diesen Bereichen ausbilden.

Die Autoren diskutierten die Hysterese bei der Desorption und gaben eine in sich widerspruchsfreie Erklärung. Hysteresis tritt nur auf, wenn ein Stoff gewissermaßen in isolierten Klumpen oder mehrschichtigen Filmen adsorbiert wird, die bei Erreichung eines höheren Relativdruckes zusammenfließen. Wenn z. B. solche Klumpen sich vereinigen, werden alle Moleküle des vereinigten Gebildes mit stärkeren Kräften gebunden als vorher; infolgedessen wird ihre Flüssigkeit verringert, und es zeigt sich Hysterese. Die Existenz von Kapillarkondensation verlangt nicht notwendig das Auftreten von Desorptionshysterese. Bei Desorption aus Kapillaren der Klasse I kann sie nicht auftreten, da die adsorbierte Schicht sich bis zum Erreichen des Grenzdruckes in ihrer Natur nicht ändert. Kapillaren der Klasse II zeigen Hysterese nach der Vereinigung getrennter Filme von gegenüberliegenden Wandungen.

Kriterien für die Feststellung von Kapillar-Kondensation wurden erörtert und durch spezifische Beispiele erläutert. Der Spezialfall von Wasseradsorption durch Holzkohle und Graphit wurde diskutiert und die besondere Form der Wasser-Isotherme zu erklären versucht. Die Schlußfolgerung von Coolidge, daß die reine Adsorptionswärme von Wasser an der Kohleoberfläche null ist, wurde für die ersten adsorbierten Anteile bestätigt. Auch die Adsorptionsentropie wurde diskutiert und zur Erklärung der Kohle-Wasser-Isotherme herangezogen.

Wiig, E. W. u. St. B. Smith-Dep. of Chem., University of Rochester, N.Y.: **Vakuumdesorption des Äthylchlorids von Aktivkohle.**

Die Autoren fanden, daß Äthylchlorid-Isothermen für eine Reihe von Aktivkohlen verschiedener Aktivität bei niedrigen Drucken zum Freundlich-Typ gehören. Die Flächen der Mikroporen und die Neigungen und Unstetigkeiten der Isothermen stehen in einer Beziehung zueinander, die sich auf Grund von Sip's Behandlung der Verteilung der Oberflächenenergie ausdrücken läßt, wenn diese Energien als lineare Funktionen des Durchmessers der Mikroporen angenommen werden.

Die Desorptionsgeschwindigkeiten für die Kohlen im Vakuum wurden bestimmt, und es wurde versucht, diese Daten mit den von Wicke und Damköhler abgeleiteten Gleichungen in Beziehung zu setzen. Diese waren jedoch in diesem Falle nicht zu verwenden. Die Diskrepanz kann erklärt werden durch Annahme eines Oberflächendiffusionsmechanismus, in dem die Gleichgewichtsisotherme durch ihren Einfluß auf Oberflächenkonzentration und relative Beweglichkeit der adsorbierten Schicht eine wesentliche Rolle spielt.

Eine Differentialgleichung für den Desorptionsvorgang, die aber noch nicht integrierbar war, wurde abgeleitet. Trotzdem läßt sie sichere qualitative Schlüsse auf die Natur der Oberflächendiffusion zu. Bestimmungen der Desorptionsgeschwindigkeiten bei 2 Temperaturen und konstanten anfänglichen Oberflächenkonzentrationen zeigen einen größeren Gang mit der Temperatur, als bei Diffusion von Gasen allein zu erwarten wäre. Der Wert für die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion ist solange unsicher, als man noch nichts über die Rolle aussagen kann, die sie im endgültigen Integral der Differentialgleichung spielt.

III. Kolloidchemie von Siliziumverbindungen

Rochow, E. R.-Harvard University, Cambridge, Massachusetts: **Eigenschaften und Molekulargewicht einiger polymerer Silikone.**

Eine allgemeine Betrachtung der Eigenschaften der Kohlenstoff-Silizium-Bindung führt zu brauchbaren Schlüssen über die Typen der siliziumorganischen Strukturen, die sehr gut auf die polymeren Silikone passen. Die Darstellung von Zwischenstufen mit diesen Strukturen und ihre Umwandlung in typische Polymere wird kurz beschrieben.

Fließ- und Kohäsionseigenschaften einiger Methylsilikone wurden vom Vortragenden in einer all-

gemeinen Weise in Beziehung zu anderen für die Organosiloxane charakteristischen physikalischen Eigenschaften gesetzt, und diese wurden auf Grund struktureller Betrachtungen gedeutet. Es wurde geschlossen, daß einige Eigenschaften unrichtigerweise niedrigem Molekulargewicht zugeordnet worden sind und zwar in Analogie zu ähnlichen Eigenschaften, die bei organischen Polymeren von viel niedrigerem Molekulargewicht auftreten, und daß das Molekulargewicht von Silikon-Harzen und -Elastomeren tatsächlich sehr hoch ist.

Untersuchungen der Größe der Silikonmoleküle mit den Methoden der Röntgenographie, bei denen sich die Existenz von Molekülindividuen mit einem Molekulargewicht von 400000—600000 ergibt, liefern eine weitere Stütze für diese Anschauungen.

McCarthy, P. R. u. C. M. Finlayson-National Lend Co., Pittsburgh, Penns.: **Bentonit-Fette.**

Diese Untersuchung betraf die praktische Verwendung von Organo-Bentonit-Verbindungen für die Schmierung, sie fußte auf früheren Arbeiten von W. J. Jordan vom Mellon-Institut.

Nach einer kurzen Beschreibung der Organo-Bentonite und ihrer kolloiden Eigenschaften wurden Herstellung der Fette, ihre Wirkungsweise und charakteristischen Eigenschaften (große Stabilität, Fehlen von Phasenumwandlungen und Hysterese, Beständigkeit gegen Oxydantien und Auswaschung durch Wasser, Rostschutz), auch in Abhängigkeit vom Ursprungsöl, beschrieben u. z. T. demonstriert und mit denen von Schmiermitteln auf Seifen-Basis verglichen. Die einschlägigen Testmethoden kamen zur Sprache.

Weyl, W. A.-Pennsylvania State College: **Die Bildung der elektrischen Doppelschicht als das Ergebnis der Polarisation von Oberflächen-Ionen.**

Verbindungen aus einem polarisierbaren Anion und einem wenig polarisierbaren Kation, z. B. SiO_2 und H_2O, verringern ihre freie Oberflächenenergie, wenn die Anionen in die äußerste Schicht gebracht werden. Eine solche Konfiguration aus einer äußeren Schicht mit einem negativen Ladungsüberschuß und einer darauffolgenden zweiten Schicht mit einem positiven Ladungsüberschuß stellt eine elektrische Doppelschicht dar. Wenn auch die Teilchen an sich neutral sind, werden sie einander bei kleinem Abstande abstoßen (Stabilität von Wolken und hydrophilen Kolloiden). In der unmittelbaren Umgebung eines Teilchens, das eine elektrische Doppelschicht mit außen liegenden Anionen trägt, werden mehr positive als negative Ionen sein. Die Tatsache, daß die atomistische Struktur in einer Oberfläche nur wenig oder gar keine Ähnlichkeit mit der eigentlichen Struktur des Gesamtbildes hat, macht es notwendig, daß hinsichtlich der Größe der Partikeln bestimmte vom Verfasser erörterte Relationen erfüllt sind, um einen Übergang von der Oberfläche in das Gebilde zu ermöglichen.

Physikalische Zerteilung des Wassers durch mechanische Kräfte führt zu feinen Partikeln, die einen Überschuß von O-Ionen erfordern, um eine Oberflächenschicht von polarisierten Anionen ausbilden zu können. Die größeren Teilchen können einen Überschuß von H-Ionen in ihrer Struktur aufnehmen. Trennung der Teilchen nach ihrer Größe kann deshalb zu hohen Potentialdifferenzen führen, die z. B. bei Wasserfällen und Zerstäubung beobachtet worden ist (Wasserfall-Elektrizität).

Marshall jr., P. A.-Pennsylvania State College: **Oxydationsvorgänge an der Oberfläche von Kieselsäure und einigen Silikaten.**

Die Feinstruktur der verschiedenen Formen der Kieselsäure und aller natürlichen und synthetischen Silikate wird von den folgenden 3 Prinzipien beherrscht:

1. Silizium ist in allen festen Verbindungen mit Sauerstoff vierwertig.
2. In Kieselsäure und Silikaten hat das Si-Ion die Koordinationszahl 4.
3. SiO_4-Tetraeder, die universellen Bausteine aller Silikate und Aluminosilikate, können in großer Mannigfaltigkeit die Strukturen aufbauen. Jedoch lassen die starken positiven Feldkräfte der Si-Ionen und ihre geringe Polarisierbarkeit für zwei benachbarte Tetraeder eine gemeinsame Fläche oder Kante nicht zu, d. h. zwei Si- können höchstens ein O-Atom gemeinsam haben.

Bei frisch gebildeter Oberfläche von Kieselsäure kann gegen einen dieser Grundsätze verstoßen sein, z. B. ergibt Zerbrechen von SiO_2 Oberflächen, wo die Hälfte der Si^{++++} die Koordinationszahl 4, die andere Hälfte die Koordinationszahl 3 hat. Die starke Tendenz dieser Si^{++++}, ihre Koordinationszahl auf 4 zu bringen, kann zur Spaltung von neutralen Molekülen wie H_2O und O_2, die aus der Atmosphäre adsorbiert werden, führen. Bildung von atomarem Sauerstoff ergibt eine Zahl von ungewöhnlichen Reaktionen, wie z. B. positive Reaktionen auf Ozon mit den üblichen Indikatoren.

Co^{++}-Ionen, die an Silikagel adsorbiert sind, gehen bei der Dehydratation bei 300° C in CO^{+++}-Ionen über, Chromi-Ionen in Chromat-Ionen.

In derselben Weise kann man die Bildung von Farbstoffen an Ton und Silikaten aus Aminen als Ergebnis einer solchen Oxydation erklären.

Hauser, E. A., D. S. Le Beau u. P. P. Pevear-Massachusetts Inst. of Techn. Cambridge Massachusetts and Midwest Rubber Reclaiming Co., East St. Louis, Illinois: **Die Oberflächenstruktur und die kolloidchemischen Eigenschaften von Siliziumverbindungen.**

Die Fajanssche Regel über die Polarisierbarkeit der Ionen und neue Indikatoren für Oxydationen oder Bildung von atomarem Sauerstoff spielten die Hauptrolle bei Untersuchungen der Autoren an typischen Vertretern verschiedener Arten natürlicher Tone und synthetischer Silikate, ob und inwieweit ihre Oberflächenstruktur für die diese Stoffe so kennzeichnenden kolloiden Phänomene maßgebend ist.

Wenn man die Ergebnisse, die aus chemischer Analyse, Röntgenuntersuchung und Elektronenmikroskopie, UV-Bestrahlung, Basen-Austausch-Fähigkeit, thermischer Analyse resultieren, zu der Ladung der Tonmizellen und anderen kolloiden Eigenschaften in Beziehung bringt, kann man es wahrscheinlich machen, daß letztere großenteils auf Bildung einer elektrischen Doppelschicht in der Oberfläche und nicht auf einer Substitution im Gitter beruhen. Mit Hilfe von für den Sauerstoffnachweis geeigneten selektiven Indikatoren läßt sich weiter zeigen, daß einwandfrei kolloide Siliciumverbindungen bei höheren Temperaturen positiven Ausfall der Probe auf atomaren Sauerstoff ergeben.

Auf Grund dieser Untersuchungen wird eine neue Theorie über das Reaktionsvermögen dieser Kolloide aufgestellt. Atomarer Sauerstoff wird in einer negativ geladenen Oberfläche der kolloiden Mizelle unabhängig von deren Gesamtzusammensetzung frei; dabei wächst die Austauschfähigkeit des Materials für Basen.

IV. Allgemeines

Milligan, W. O, G. L. Bushey u. A. L. Draper-Dep. of Chem. Rice Inst. Houston, Texas, **Isobare und isotherme Untersuchungen im System Seife-Wasser.**

Isobaren der Entwässerung im Bereiche zwischen -20° C und +60° C und Wasserdampfisothermen bei 2° C und 12° C wurden für die kristallinen α-,β-,δ-undω-Formen von Natriumpalmitat und Natriumstearat in einer Präzisions-Sorption-Desorption-Apparatur aufgenommen. Die kristallinen Formen der Seife wurden röntgenographisch identifiziert, Kalziumpalmitat-Monohydrat wurde als Standardkontrollsubstanz bei den Entwässerungsstudien verwandt. Der Wassergehalt der Seifengemische wurde mit Hilfe der Dehydratations-Isobaren bestimmt, da Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz bei einer beliebigen Temperatur keine produzierbaren Ergebnisse liefert. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen mit den titrimetrischen Bestimmungen an den festen Substanzen mit dem Fischerschen Reagens überein. Wegen des ungewöhnlichen Verlaufs der Isobaren bei α-Natriumpalmitat und α-Natriumstearat wurden an passenden Punkten der entsprechenden Isobaren Röntgenaufnahmen angefertigt.

Die α-Phasen stellten sich als Halbhydrate heraus, die β-,δ- und ω-Phasen sind dagegen keine bestimmten Hydrate, sondern das Wasser liegt adsorbiert oder in fester Lösung vor. Eine klare Unterscheidung zwischen adsorbiertem und gebundenem oder Konstitutionswasser ist im Hochtemperaturbereich der Isobaren schwierig, da die Seifen extrem temperaturempfindlich sind und sich zersetzen.

Die Röntgenuntersuchungen längs der Isobaren der α-Phasen zeigen, daß Phasenübergänge in der Reihenfolge $\alpha \rightarrow \delta \rightarrow \omega$ erfolgen.

Vold, M. J.-Dep. of Chem. Univ. of Southern California, Los Angeles 7 California: **Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Aggregationen kolloider Elektrolyte II.: Die Rolle von Gegenionen: Solvatation und Löslichkeit bei der Mizellenbildung.**

Die Verteilung eines mizellaren Stoffes $G_m A_n$ eines Elektrolyten GA (m<n) nach dem einfachen Massenwirkungsgesetz als Funktion der Abhängigkeit der Gleichgewichtkonstanten $k_{m\,n}$ von Größe und Ladung der Mizellen wurde untersucht.

Um auf dieser Basis berechnete Eigenschaften von Lösungen kolloider Elektrolyte in vernünftige Übereinstimmung mit experimentellen Daten bringen zu können, schien die Annahme notwendig, daß die Mizelle auch in wäßriger Lösung ihre polaren Gruppen nach innen, vom Lösungsmittel weg, gerichtet hat. Die Mizelle, so muß angenommen werden, besteht aus einer lamellaren Anordnung von parallelen Doppelmolekülen, mit einwärts gerichteten polaren Gruppen, aus denen nur die an der Peripherie liegenden Gegenionen (G) abdissoziieren können. In der vorgeschlagenen Mizellarstruktur vergrößert die Coulombsche Wechselwirkungsenergie der Seifen- und Gegenionen die Stabilität gegenüber der gewöhnlich angenommenen Seifenstruktur.

Heller, W. u. W. Wojtowicz-Waine Univ., Detroit, Michigan: **Die Entwicklung und das Verhalten von Taktoiden.**

Ein Film, der mit Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nicols aufgenommen wurde, zeigte charakteristische Erscheinungen bei der Ausbildung der Taktoide und ein charakteristisches Verhalten dieser. Die wichtigsten Kennzeichen waren:

1. Die Geschwindigkeit der Ausbildung der Taktoide ist eine Funktion der Kolloid- und Elektrolyt-Konzentration. 2. Ihre Gestalt wechselt mit ihrem Wachstum. 3. Während ihrer Vereinigung treten in Gestalt und Struktur instabile Übergangsgebilde auf. 4. Bei hydrodynamischer Deformation oder Orientierung in einem äußeren Felde verändern sich Gestalt und Struktur. 5. Sole mit Taktoiden nehmen Gelstruktur an. Die betrachteten Systeme waren V_2O_5-Sole, die nach Biltz hergestellt waren.

Doscher, T. M.-Dep. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles 7, California: **Feststellung von Übergängen in Seife-Öl-Wasser-Systemen durch Messung der dielektrischen Verluste.**

Systeme aus Natriumstearat, Cetan und Wasser mit 2—20% Stearat und 0,00—0,05% Wasser wurden zwischen 50° und 230° C beim Erhitzen und Abkühlen mittels Messung ihrer Kapazitäten und Leitfähigkeiten mit Frequenzen zwischen 50 Hz und und 200 kHz untersucht.

Ausgeprägte Übergänge wurden in wasserfreien Systemen bis 115° und 165°—170° C beobachtet, wobei der letzte Übergang etwas vom Seifengehalt des Systems abhing. Außerdem trat eine leichte Änderung der Leitfähigkeit-Temperatur-Kurve bei etwa 195°—210° C auf, und zwar wechselnd je nach der Seifenkonzentration.

Bei Zusatz von weniger als 0,10% Wasser werden die Übergänge, die in den anhydrischen Systemen auftreten, ausgeprägter, neu hinzu kommt ein Übergang bei 90° C. Zwischen 50° und 90° C steigt die Leitfähigkeit exponentiell mit der Temperatur an, und es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 5—7 kcal/Mol leitender Substanz; das deutet darauf hin, daß nur sekundäre Valenzbindungen aktiviert werden. Sowohl Leitfähigkeit als auch Kapazität fallen mit steigender Frequenz; das zeigt weiter, daß die Leitfähigkeit in diesem Temperaturintervall ein kooperatives Phänomen ist, das durch die Existenz großer Aggregate mit orientierten polaren Gruppen (kristallinen Fasern) bedingt ist. Der kleine Wassergehalt wirkt offenbar sammelnd auf die polaren Gruppen. Zwischen 90° und 115° C fällt im Zusammenhang mit der verminderten Größe und Ausbildung der Aggregate die Leitfähigkeit rapid ab. Diese Abnahme rührt nicht von Wasserverlust her.

Zwischen 115° und 165°—170° C sind die Änderungen der elektrischen Eigenschaften so, wie sie bei Koexistenz zweier Phasen bei konsequenter Einführung der Grenzflächenpolarisation nach Maxwell-Wagner zu erwarten sind. Oberhalb 165° C wächst die Leitfähigkeit rasch mit der Temperatur ebenso wie im wasserfreien System, aber die Anzeichen für einen Übergang in der Nähe von 200° C verschwinden.

Wales, M., F. T. Adler u. K. E. van Holde-Dep. of Chem. and Physics, Univ. of Wisconsin, Madison, Wisconsin: **Die Gleichgewichtszentrifuge als Osmometer.**

Der osmotische Druck an irgendeiner Stelle in einer Lösung beim Sedimentationsgleichgewicht kann berechnet werden, wenn die Konzentration irgendwo null ist. Molekulargewichte des „Zahlenmittels" M_n von Polymeren konnten auf diese Weise bestimmt werden. Ein Bereich mit der Konzentration 0 ist unschwer experimentell herzustellen. Molekulargewichte des „Zahlenmittels" lassen sich nun noch zuverlässiger erhalten, auch wenn nirgends die Konzentration null ist, wenn nur die Voraussetzung erfüllt ist, daß sich die Gewicht-Molekulargewicht-Verteilungsfunktion in Termen Laguerrescher Orthogonalfunktionen ausdrücken läßt. Solche

Funktionen, die aus wiederholten Experimenten an demselben Gemisch abgeleitet waren, wurden kritisch verglichen. Die besten Bedingungen zur Bestimmung dieser Funktion sind hohe Winkelgeschwindigkeiten. Das Experiment entspricht in seiner Art dem Fraktionieren; das Verfahren bot noch experimentelle Schwierigkeiten.

Werte der Flory-Huggins-Konstante μ können gleichfalls so erhalten werden. Ergebnisse dieses Verfahrens stimmen für einige Systeme gut mit osmotischen Werten überein.

Eine sehr viskose Lösung eines Polyisobutylens des $M_\eta = 5{,}7 \cdot 10^6$ erreichte einen stationären Zustand nach 10tägiger Behandlung in der Zentrifuge. Völlige Übereinstimmung des theoretischen und beobachteten Verhaltens war augenscheinlicher Beweis für erreichtes Gleichgewicht. Dieses unerwartete Ergebnis wurde in der Art, wie Voet die Wechselwirkung in Lösungen von Polymeren behandelt, erörtert.

Die noch fehlenden Referate über die Vorträge von C. F. Cory-Dep. of Biol. Chem. Washington „Enzymatischer Aufbau und Abbau von Stärke und Glycogen", P. H. Emmett-Mellon Inst. of Industrial Res., Pittsburgh Penns., „Einleitende Bemerkungen über Physikalische Adsorption" und R. V. Naumann u. P. Debye-Cornell University, Ithaca, New York, „Lichtstreuungsuntersuchungen an Na-Silikat-Lösungen" sollen nach Möglichkeit noch nachgebracht werden.

Bücherbesprechungen

Organische Chemie. Von A. F. Holleman, bearbeitet von F. Richter-Berlin, 26. Auflage, XII, 526 Seiten, mit 97 Abb. (Berlin 1949, Verlag Walter de Gruyter u. Co.). Preis geb. DM 12,30.

Eine neue, nun schon die 26. Aufl. der „Organischen Chemie", bearbeitet von F. Richter, früher A. F. Holleman, ist seit 5 Jahren wieder erschienen. In sehr sorgfältiger Arbeit sind die seit dem letzten Erscheinen wichtigen Ergänzungen aufgenommen. Obwohl das Buch auf 510 Textseiten beschränkt ist, bringt es eine erstaunliche Fülle von Tatsachen.

Die Einteilung ist die seit langem für Lehrbücher der organischen Chemie übliche. Nach einer kurzen Einleitung folgt ein großer Abschnitt über die Verbindungen der Fettreihe, dann einer über die isozyklischen und als letzter einer über die heterozyklischen Verbindungen. Die technisch oder biologisch interessanten Substanzen und Stoffklassen sind jeweils bei den Verbindungen abgehandelt, zu denen sie auf Grund ihrer funktionellen Gruppen systematisch gehören.

In dem Buch wird die stoffliche und präparative Seite der organischen Chemie besonders betont. Trotzdem ist an allen geeigneten Stellen die Verbindung zur theoretischen Seite und zur physikalischen Seite gesichert.

Das Buch ist warm zu empfehlen für alle, die sich in die organische Chemie einarbeiten wollen. Aber weit über die ersten Semester des Studiums hinaus wird man immer noch sehr gerne zu dem Buch greifen.

Im Vorwort zu dieser letzten Auflage wird mit Recht auf die ungewöhnliche Tatsache hingewiesen, daß unter dem Namen A. F. Hollemans vor nunmehr 52 Jahren zum erstenmal das Lehrbuch erschien. Es sei dies angeführt als ein Beweis dafür, in wie vollkommener Weise es immer wieder und auch in der neuen Auflage der Erweiterung unserer Kenntnisse und dem Wandel unserer Ansichten angepaßt worden ist. B. Helferich (Bonn)

Klinisch-chemische Untersuchungsmethoden. Kurzgefaßte praktische Einführung in die klinisch-chemische Laboratoriumsarbeit. Von M. Fischer-Gröbl-Wien, VII, 138 Seiten mit 32 Abb. (Wien 1949, Verlag Wilhelm Maudrich). Preis kart. DM 13,—.

Das vorliegende Taschenbuch bringt in kurzer, übersichtlicher Form eine Zusammenfassung der wichtigsten klinisch-chemischen Untersuchungsmethoden, die sich in der Praxis bewährt haben. Der Angabe der einzelnen Reaktionen ist jeweils die Herstellungs- und Verwendungsvorschrift der notwendigen Reagenzien beigefügt. Nach einer Beschreibung und Anleitung zum Gebrauch des Mikroskopes folgen in einzelnen Abschnitten die Methoden zur Untersuchung von Blut, Harn, Mageninhalt, Faeces, Liquor cerebrospinalis, Exsudaten und Transsudaten, Sputum und Ausstrichen auf Bakterien. Das Buch ist besonders für technische Assistentinnen gedacht. Herzog (Gießen)

Experimentelle Zellforschung. Von E. Küster-Gießen. Hinweise auf ihre wichtigsten Aufgaben. 2. überarbeitete Auflage, IV, 62 Seiten. (Jena 1949, Gustav Fischer). Preis br. DM 3,80.

Verf. hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, die Ergebnisse der experimentellen botanischen Zellforschung — und zwar insbesondere die neueren —, die er in Vorträgen und Ferienkursen mehrfach dargeboten hatte, für den Druck zusammenzustellen. So gewährt er vielen einen Einblick, wie er in Deutschland wegen der schwierigen Zugänglichkeit vor allem des neueren Schrifttums sonst schwer zu erlangen ist. Er behandelt u. a. die chemische Natur und die physikalischen Eigenschaften der Zellbestandteile, die Zellteilung, die Gewinnung neuer Zellwesen der verschiedensten Art durch experimentelle Eingriffe, die Stellung der Zellen im Ganzen des Organismus. Am Schlusse des Büchleins zusammengestellte Anmerkungen tragen viele Einzelheiten zur Ergänzung des Haupttextes nach. W. J. Schmidt (Gießen)

Vom Molekül zur Organismenwelt. Grundfragen der modernen Biologie. Von L. v. Bertalanffy-Wien. 2. verb. Auflage, 125 Seiten mit 73 Abb., (Potsdam 1949, Akademische Verlagsgesellschaft, Athenaion). Preis geb. DM 7,80.

Das Büchlein, aus Vorträgen hervorgegangen, richtet sich an den weiten Kreis biologischer Interessenten. Durch 73 Abbildungen erläutert, umfaßt es drei Hauptabschnitte: Aufbau, Geschehen, Geschichte, deren Inhalt durch Stichworte wie: Grundauffassung des Lebens, Baustoffe, Viren, Zellen und Chromosomen, Wirkstoffe, darunter die Gamone und Termone, Entwicklungsgeschichte und -mechanik, Regulation, Wachstum, Formwandlung, Reaktionen, Umwelt, biologisches Gleichgewicht, Zweckmäßigkeit, Abstammung, Vererbungsgesetze, Strahlengenetik, Quantenbiologie, Mikro- und Makroevolution, Höherentwicklung, Menschwerdung angedeutet sei. Alles dies wird in fesselnder Art vorgebracht, enthält aber mancherlei klei-

nere Fehler, die in der nächsten Auflage verbessert werden sollten: Z. B. S. 26 muß es statt Röntgenspektroskopie Röntgenographie heißen; die klassische Zellentheorie betrachtet den vielzelligen Organismus keineswegs als eine bloße Summe von Zellen und Zell-Leistungen (S. 10), vielmehr finden sich schon bei Schwann durchaus im Sinne der Ganzheit lautende Äußerungen; das Röntgendiagramm des Fibroins (Abb. 18) ist um 90° zu drehen; Archaeopteryx (S. 79) ist bereits ein Vogel (man erkennt ihn an den Federn!), allerdings mit einigen Reptilienmerkmalen.

W. J. Schmidt (Gießen)

The Adsorption of Gases on Solids. (Die Adsorption von Gasen an Festkörpern). Von A. R. Miller-Cambridge, IX, 133 S. mit 38 Abb. (Cambridge 1949, Cambridge University Press.). Preis 12 s 6 d.

Das vorliegende Buch ist eine Neufassung der im Jahre 1939 erschienenen Monographie „Some Problems in Adsorption" von J. K. Roberts, der inzwischen verstorben ist. Es unterscheidet sich von der älteren Fassung vor allem durch eine ausführliche Darstellung der statistischen Theorien, die Miller, teilweise noch in Zusammenarbeit mit Roberts, entwickelt hat. Der neue Titel ist nicht besonders glücklich gewählt, denn tatsächlich wird aus dem damit bezeichneten Gebiet nur ein ganz enger Ausschnitt (im wesentlichen die Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff an Wolfram) behandelt. Dieser wird allerdings unter den verschiedensten Gesichtspunkten gründlich diskutiert. Dabei zeigt sich, daß selbst in diesem relativ einfachen Falle die einwandfreie Interpretation der experimentellen Ergebnisse auf große Schwierigkeiten stößt. Die Darstellung ist gut lesbar. Das nicht sehr umfangreiche Literaturverzeichnis berücksichtigt in erster Linie aus den englischen Arbeitskreisen hervorgegangene Untersuchungen. Für den Kolloidforscher ist das Buch nicht nur im Hinblick auf die Grenzflächenprobleme interessant, sondern auch deswegen, weil die hier benützten statistischen Methoden sich als außerordentlich fruchtbar für die Theorie der hochmolekularen Lösungen erwiesen haben. Auch unter diesem Gesichtspunkt erschiene dem Ref. allerdings eine etwas strengere Behandlung des Betheschen Näherungsverfahrens wünschenswert, welche die Beziehung zu der später mehrfach benutzten Großen Verteilungsfunktion hervortreten läßt; [die in Gl. (2,4) eingeführte mittlere Energie E_0 ist tatsächlich eine Freie Energie].

A. Münster (Frankfurt/Main)

Metallkeramik, die Herstellung von Metallkörpern aus Metallpulvern, Sintermetallkunde und Metallpulverkunde. Von F. Skaupy-Berlin, 4. völlig umgearb. u. erw. Aufl., 268 Seiten mit 68 Abb. und 30 Zahlentafeln (Weinheim/Bergstr. 1950, Verlag Chemie G. m. b. H.). Preis geb. DM 19,—.

Unter den heute zahlreichen Fach- und Lehrbüchern der Pulvermetallurgie vermag das im Jahre 1929 erstmalig erschienene Werk von Skaupy auf die längste Tradition zurückzublicken. Dies wirkt sich sehr günstig auf eine ausgeglichene Behandlung der technologischen Belange, der experimentellen Untersuchungs-Methoden und der theoretischen Grundlagen aus. Bedenkt man, daß dieses Werk den Fortschritt bis zu den neuesten Ergebnissen verfolgt, und daß die Literatur-Hinweise in einer mustergültigen Vollständigkeit und Übersichtlichkeit gebracht werden, so ist es eigentlich nur der aus der Mode gekommene Titel des Buches („Metallkeramik" statt „Pulvermetallurgie"), auf dem die Tradition nachteilig lastet und der heute eines längeren, erläuternden Unter-Titels bedarf.

Gleich den früheren Auflagen gliedert sich der Inhalt in einen allgemeinen Teil, der Herstellung und Eigenschaften der Metallpulver, das Pressen und Sintern und die Eigenschaften der Sinterkörper umfaßt, und einen speziellen Teil, der im wesentlichen nach dem Verhalten der einzelnen Metalle bzw. Metallgruppen geordnet ist; hier wird erstmalig auch die mit großen technischen Hoffnungen erwartete Entwicklung der Systeme Metall/Metalloxyd behandelt. Hingegen fehlen noch die technisch sicher nicht minder sturmreifen „Tränkwerkstoffe" [vgl. z. B. Kieffer und Kölbl, Berg- u. Hüttenm. Monatsh. **95**, 49 (1950)].

Das vorliegende Werk zeigt, wie auch die anderen, das gleiche Gebiet betreffenden Bücher und Kongreß-Berichte der letzten Jahre, daß die Pulvermetallurgie eine gegen die Nachbarn klar abgrenzbare Individualität mit einem sehr prononzierten Eigenleben geworden ist. Doch scheint mir diese Eigenart vorwiegend durch die technologischen Eigentümlichkeiten bedingt zu sein. Was hingegen die Pulvermetallurgie in Bezug auf die allgemeinen wissenschaftlichen Grundlagen, etwa von der Metallurgie oder Metallkunde, unterscheidet, ist ganz überwiegend das Auftreten kolloidchemischer Probleme. Wer eine Theorie der typischen pulvermetallurgischen Verfahren, Vorgänge und Zustände schreiben will, muß notgedrungenerweise Kapitel der Kolloidchemie schreiben, die sich schwerlich aus dem Gesamt-Lehrgebäude der Kolloid-Chemie herausreißen lassen. Allerdings weist die Pulvermetallurgie auf kolloidchemische Probleme, die vielfach von der Kolloidchemie selbst bis jetzt vernachlässigt wurden oder überhaupt ganz neuartig sind: So die Gesetze der Druckverteilung in einem dispersen System (Pulver) als Mittler zwischen dem Verhalten von idealen Flüssigkeiten einerseits und ideal starren Körpern andererseits oder der Begriff des reversiblen „Zerreibungsgleichgewichtes", indem eine Mahlanordnung bis herab zu einer bestimmten mittleren Teilchengröße vorwiegend zerkleinernd, unterhalb dieser Teilchengröße jedoch vorwiegend verschweißend also teilchenvergrößernd wirkt, oder der wachsende konstitutive Einfluß (d. h. die Abweichung von der Additivität der spez. Eigenschaften) bei wachsender Dispersität eines Gemisches — und vieles andere. Das Buch Skaupys bringt auch dem nicht unmittelbar pulvermetallurgisch interessierten Kolloidchemiker mannigfache Anregungen.

G. F. Hüttig (Graz)

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. Bd. 17. Herausgegeben von der Fachgruppe Wasserchemie der GDCh. Bearbeitet von Wilhelm Husmann, XII, 240 S., 11 Zahlentafeln, 53 Abb., 1 Ausschlagtafel (Weinheim/Bergstr. 1949, Verlag Chemie G. m. b. H.). Preis geb. DM 20,—.

Mit dem vorliegenden 17. Band wird nach fünfjähriger Unterbrechung die Reihe der bekannten Jahrbücher „Vom Wasser" fortgesetzt. Der Band enthält neben Vorträgen, die bei der Gründungsversammlung der Fachgruppe Wasserchemie 1948 gehalten wurden, auch noch Beiträge anderer Autoren. — C. R. Baier behandelt ein neues Verfahren zur „Aktivitätsbestimmung von Wasserbakterien" und in einem zweiten Aufsatz die auch

den Kolloidchemiker interessierende Verwendung von Membranfiltern in der Wasseranalyse. Man kann dadurch rasch den Verschmutzungsgrad von Oberflächenwässern in erster Annäherung charakterisieren. — Drei Aufsätze von G. Brunner, R. Czensny und S. Roegner-Aust behandeln hauptsächlich Probleme, die mit dem Einfluß der Abwasserverunreinigung auf den Fischbestand der Gewässer zusammenhängen. — H. Jung schlägt die Schnellfaulung zur Behandlung stark organisch verschmutzter Abwässer vor. — Unter Berücksichtigung moderner biologischer Methoden bespricht H. Crotogino die Behandlung der Abwässer von Kohleveredlungsbetrieben. — Über die Biologie des Tropfkörpers schreibt H. Liebmann, über Abwasser-Säurenneutralisation B. Kratz. — Probleme der chemischen Wasserreinigung behandeln H. Börner (Entmanganung), J. Leick (Entkarbonisierung), G. Ammer (Na-Tripolyphosphatbehandlung) und K. Reif (Wasserprobleme im Kraftwerksbetrieb). — Korrosionsfragen besprechen A. Splittgerber (Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Turbinenschaufeln, bemerkenswerte Dampfturbinen-Korrosionen) und L. W. Haase (Bedeutung des Sauerstoffs für die Korrosion). — Eine Arbeit von L. W. Haase über unterchlorige Säure, Darstellung, Eigenschaften, Verwendung zur Wasser- und Abwasserbehandlung und eine Untersuchung J. Kegels über das Chlor-Unterchlorigsäure-Hypochlorit-Gleichgewicht in natürlichen Wässern und Entkeimungslösungen beschließen den neuen Band, der sich inhaltlich seinen Vorgängern würdig an die Seite stellt. J. Holluta (Karlsruhe)

Laboratoriumsbuch für die gesamte Klebstoffindustrie. Von E. Lehmann, 2. Aufl., 52 Seiten mit 19 Abb. (Halle, Saale 1949, Verlag von Wilhelm Knapp). Preis DM 3,—.

In dem Büchlein werden kurz Herkunft und dann Prüfverfahren für die Rohstoffe der bekanntesten wasserlöslichen Klebstoffe beschrieben und das, was darüber gebracht wird, ist bestimmt richtig, nützlich und gut verständlich. Jedoch entspricht der Titel des Buches in keiner Weise seinem Inhalt. Denn ein „Laboratoriumsbuch" läßt erwarten, daß prinzipielle Rezepte gebracht werden, und wenn sich ein solches Buch an die „gesamte" Klebstoffindustrie wendet, müßte mehr als nur einundeinehalbe Zeile über den verbreitetsten Klebstoff Kautschuk geschrieben werden. Polyvinylazetat, Sulfitzellulose usw. fehlen vollkommen. Dafür wird auf 6 Seiten über den p_H-Wert abgehandelt. Es wäre zu wünschen, daß aus dem vorliegenden Büchlein einmal ein erstes, alle Klebstoffe umfassendes Werk in deutscher Sprache hervorginge.

H. Schmidt (Bad Homburg v. d. H.)

Chemie der Eiweißkörper. Von E. Waldschmidt-Leitz-München, Heft 49 der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, VI, 187 Seiten (Stuttgart 1950, Verlag F. Enke). Preis brosch. DM 16,—.

Wie vom Autor ausdrücklich betont, bringt seine Monographie keine erschöpfende Behandlung der Eiweißchemie. Sie sieht vielmehr ihre Aufgabe darin, dem lehrenden und lernenden deutschen Chemiker die in den Nachkriegsjahren nicht zugängliche Originalliteratur des angelsächsischen Auslands, in der die wesentlichsten neueren Erkenntnisse auf dem Eiweißgebiet abgehandelt werden, zu vermitteln. Bei der Bewältigung des sehr umfangreichen Stoffes beschränkt sich der Verfasser auf die Beschreibung der chemischen Merkmale der Aminosäuren, Peptide, Proteine, Protamine und Proteide, sowie der wichtigsten biologisch aktiven Eiweißkörper. Strukturprobleme werden gestreift. Von den Methoden der Eiweißchemie werden die chemischen Abbau- und Substitutionsreaktionen näher beschrieben. Dagegen wird auf die physikalisch-chemischen, biologischen und immunchem. Eigenschaften der Eiweißkörper nicht näher eingegangen. Der durch das Buch in erster Linie angesprochene organische Chemiker wird in ihm eine wertvolle Informationsquelle finden, die ihm den experimentellen Einsatz auf einem in Deutschland stark vernachlässigten Arbeitsgebiet erleichtern wird.

H. E. Schultze (Marburg)

Zur Kenntnis der Kontakt-Insektizide II. Von R. Riemschneider-Berlin (Die Pharmazie, 9. Beiheft, 1. Ergänzungsband), 151 Seiten mit 19 Abb. u. 41 Tab. (Berlin 1950, Arbeitsgemeinschaft medizinischer Verlage G. m. b. H., Verlag Dr. Werner Saenger). Preis brosch. DM 9,90.

Die vorliegende Monographie behandelt die Kontakt-Insektizide auf Halogenwasserstoff-Basis und zwar in erster Linie die Stoffe vom Typ des DDT und des Hexachlor-cyclohexans. Ausführlich werden Herstellung, chemische und physikalische Eigenschaften, sowie die Wirkung auf Insekten, Kalt- und Warmblütler besprochen, wobei die Literatur bis zum Mai 1949 berücksichtigt ist. Sehr wertvoll ist auch die ausführliche Besprechung der zum analytischen Nachweis der einzelnen Stoffe dienenden Verfahren.

Für jeden, der sich mit dem derzeitigen Stand auf diesem wichtigen und in voller Entwicklung befindlichen Gebiet vertraut machen will, wird dieser von einem der ersten deutschen Fachleute geschriebene Überblick von großem Wert sein.

H. Böhme (Marburg/Lahn)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Cornuault, P., **Untersuchungen der adsorbierten Phase von Katalysatoren.** (J. Chim. Phys. 47, 157, 1950).

3 Proben von Ni-Al-Mn-Kieselgur-Hydrierungskatalysatoren wurden bei 450° C mit H_2 reduziert. Nach Abkühlung wurde die Adsorption ohne Unterbrechung bei stufenweiser Erhöhung der Temperatur bis 457° C verfolgt. Es werden Gleichungen entwickelt, die für die Desorptionsgeschwindigkeiten während steigender und während konstanter Temperatur gelten. Mit diesen werden die Aktivierungsenergien und die Werte von K/N (K = Desorptionskonstante, N = Zahl der Molekeln bei vollständiger Oberflächenbedeckung) berechnet. In Bestätigung der Ergebnisse anderer Autoren wird die Heterogenität der Oberflächen nachgewiesen. Die desorbierten Gase enthalten außer H_2 noch CO_2, CO und CH_4.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Forestier, H. und J. P. Kiehl, **Der Einfluß der Gasadsorption auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Metalloxyden.** (J. Chim. Phys. **47,** 165, 1950).

Der Einfluß der Adsorption von Gasen und Dämpfen auf die Geschwindigkeit der Reaktion $Fe_2O_3 + NiO \rightarrow Fe_2O_3\,NiO$ bei Temperaturen unterhalb 700° C wird auf magnetischem Wege gemessen. Mit zunehmendem Vakuum konvergiert die Reaktionsgeschwindigkeit gegen 0 für den Druck 0. Durch die Anwesenheit der Gase und Dämpfe steigt die Menge des gebildeten Ferrites zunehmend in folgender Reihenfolge: He, Ne, N_2, Luft, ArO_2, CO_2 und H_2O, d. h. mit steigendem Siedepunkt und steigender Adsorption. Das deutet darauf, daß die Wirkung auf einer physikalischen Adsorption beruht und könnte durch eine Auflockerung des Kristallgitters der Oberfläche oder durch eine Lösung der Oxyde in dem Adsorpt bewirkt sein. Durch Hg-Dampf sinkt die RG. ebenso wie durch das Vakuum. Über 550° C wird elektronenmikroskopisch eine mit der Adsorption steigende Zerkleinerung der Oxydkörnchen festgestellt.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Hansen, R. S., **Die Berechnung der Adsorptionswärmen aus den Adsorptionsisosteren.** (J. Phys. and Coll. Chem. **54,** 411, 1950).

Nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung muß zur Berechnung der Adsorptionswärmen lnp bei konstant gehaltener adsorbierter Menge nach T differenziert werden. Auf statistischem Wege fand F. J. Wilkins [Proc. Roy. Soc. (London) **A 164,** 496, 1938], daß das Verhältnis der adsorbierten Menge zu deren Sättigungswert konstant zu halten ist, was jedoch zu Widersprüchen mit der Erfahrung geführt hat. Der Verf. kommt durch eine rein thermodynamische Ableitung zum Ergebnis, daß die Gesamtoberfläche des Adsorbens geteilt durch die (differentiell!) adsorbierte Menge unveränderlich bleiben muß. Da der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächengröße gering ist, so ist das bei geringen Adsorptionen gleichbedeutend mit konstanter adsorbierter Menge. Die Abweichung wird aber bedeutend, wenn man sich dem Sättigungswert (nach Ansicht des Referenten dem Maximum der differentiellen Adsorption) nähert, da dann $(d\ln p/d\ln N)_T$ sehr groß wird.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

III. Kolloidforschung

Eilers, H.-Labor. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschapij Amsterdam, **Die kolloide Struktur des Asphaltes.** (J. phys. coll. Chem. **53,** 1195, 1949).

Rein viskos fließende Asphalte sind entweder homogene asphaltenfreie Substanzen, oder sie enthalten gut peptisierte Asphaltene geringer Raumbeanspruchung und schlechter Deformierbarkeit.

Sol-Asphalte enthalten freie Mizellen. Bei Zimmertemperatur bestehen sie aus einem Gemisch von Asphaltenen und den polaren Komponenten der Maltene.

Gel-Asphalte enthalten eine zu ungenügende Menge absorbierbarer Maltene, um den hohen Gehalt von Asphaltenen vollständig zu peptisieren. Die Mizellen kleben daher zusammen und bilden in der Substanz eine kontinuierliche Gelstruktur, die eine hohe Elastizität zur Folge hat.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Morris, T. M., **Messung der Gleichgewichtskräfte zwischen Luftblase und anhaftendem festen Körper im Wasser.** (Mining Engin., Transact. **187,** 91, 1950).

Im Hinblick auf die Verhältnisse bei der Flotation werden die Kräfte berechnet, die zwischen einem hydrophoben Stäbchen und einer daran hängenden Luftblase in Wasser herrschen. Die Messungen beziehen sich auf die gesamten hydrostatischen Verhältnisse in diesem System, den im Innern der Blase herrschenden Druck und auf die Kontaktwinkel. Die Differenz zwischen maximalem und statischem Kontaktwinkel ist die „Biegsamkeit" (flexibility) des Systems, die wiederum ein Maß für den Widerstand ist, den das System zerstörenden Kräften gegenüber aufzubringen vermag.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Zwetkow, W. u. M. Sossinski-Moskau, **Das magnetische Drehfeld als Methode zur Untersuchung kolloider Systeme.** (Kolloidny Shurnal **11,** 3, 197, 1949, russ.).

Bei der Anlegung eines Magnetfeldes an eine Flüssigkeit besteht eine bevorzugte Orientierung der Teilchen, die bei bewegtem Magnetfeld mit derselben Geschwindigkeit gedreht wird. Infolge der Viskosität entsteht zwischen dem Vektor des Feldes u. der bevorzugten Orientierung eine Phasenverschiebung. Im Kolloid wird bei der Orientierung im Magnetfeld die Substanz doppelbrechend u. dichroid. Optische und dichroide Achse sind hier die Richtung der bevorzugten Orientierung. Die Phasenverschiebung ergibt sich aus dem Winkel zwischen der optischen Achse und der Magnetfeldrichtung. Mit der im Original beschriebenen Vorrichtung werden die Hydrosole von p-Azoxyanisol, Anisaldazin, Graphit und Eisen und das Eisen-Organosol untersucht. In allen Fällen findet eine Phasennacheilung der Polarisation gegenüber der Magnetfeldrichtung statt. Die einfache Beziehung zwischen der Phasenverschiebung und der Winkelgeschwindigkeit des Drehfeldes, dessen Spannung und der Viskosität des Lösungsmittels ist bei starkem Magnetfeld und geringer Drehgeschwindigkeit des Feldes besonders ausgeprägt. Der dia-, para- und ferromagnetische Charakter der Kolloidteilchen kann danach unmittelbar beurteilt werden. Die gleichzeitige Untersuchung der Doppelbrechung und des Dichroismus im stationären Magnetfeld und der Phasenverschiebung im Drehfeld ermöglicht die Bestimmung der Drehreibungskoeffizienten der Kolloidteilchen.

Lebtag (Berlin)

Shukow, I. I. und N. I. Brodskaja-Moskau, **Über die Beziehungen zwischen Austauschfähigkeit und elektrokinetischem Potential.** (Kolloidny Shurnal **11,** 5, 322, 1949, russ.).

Bei $p_H = 2$—12 werden das ζ-Potential und die Austauschfähigkeit der Kationite Sulphokolophonium, Permutit, Glaukonit und Wofatit „PN" und der Anionite m-Phenylendiaminharz, Aminoplast und Wofatit „M" bestimmt. Alle Kationite besitzen ein negatives ζ-Potential, das mit wachsendem p_H der Lösung ansteigt. Die Stoffe mit negativ geladener Oberfläche sind zum Kationenaustausch fähig. Die Anionite besitzen im sauren Gebiet ein mit fallendem p_H ansteigendes positives ζ-Potential. Die Stoffe mit positiver Oberflächenladung zeigen also Anionenaustauschfähigkeit. Bei einem bestimmten p_H-Wert tritt ein isoelektrischer Punkt auf. Die Anionite verlieren ihre Adsorptionsaktivität, und das ζ-Potential wird gleich Null. Im al-

kalischeren Gebiet wird das ζ-Potential negativ, und statt der Anionenadsorption tritt eine Kationenaktivität auf. Die Anionite sind demnach amphoter. Die symbatischen Änderungen des ζ-Potentials und der Austauschfähigkeit mit dem p_H beweist den Ionencharakter des Kationen- und Anionenaustausches. Das vermutlich bei 2 liegende pH-Maximum für Wofatit „M" konnte experimentell nicht ermittelt werden. Die von Meyers und Schwartz beschriebene molekulare Säureadsorption wird theoretisch gedeutet. Die Näherungswerte der spezifischen Oberfläche der Adsorbenten werden nach Nikolkski berechnet.

Lebtag (Berlin)

Shapiro, I. und I. M. Kolthoff-Minnesota, **Untersuchungen über die Alterung von Niederschlägen. XLIII: Thermische Alterung der gefällten Kieselsäure (Silicagel).** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 776, 1950).

Um die Strukturänderungen von Silicagel durch thermische Alterung festzustellen, wurden verschiedene Proben des Silicagels einige Stunden bei verschiedenen Temperaturen gehalten. Die Menge Wasser, die im Adsorptionsgleichgewicht mit Wasserdampf von den so vorbehandelten Proben aufgenommen wird, nimmt mit steigender Erhitzungstemperatur ab und ist gleich 0 bei Erhitzung auf 1050° C. In gleicher Weise nimmt die Aufnahme von Methylrot aus Benzollösung ab. Die scheinbare Dichte der Proben wird pyknometrisch mit Quecksilber bestimmt. Während aus der Adsorption der Proben von Wasser und Methylrot auf eine mit steigender Temperatur einigermaßen gleichmäßige Abnahme der spezifischen Oberfläche geschlossen werden kann, nimmt die scheinbare Dichte unter 700° C nur wenig, aber über dieser Temperatur stark zu. Bemerkenswert ist noch die Schnelligkeit, mit der sich das Adsorptionsgleichgewicht mit Methylrot einstellt. Aus diesen Beobachtungen ziehen die Verfasser folgende Schlüsse auf die Struktur des Silicagels und deren Änderung durch die thermische Alterung: Aus der Schnelligkeit der Aufnahme des Methylrots folgt eine offene Struktur, d. h. ein Aufbau aus annähernd kugelförmigen Partikeln, die sich nur in wenigen Punkten berühren. Die Größe der spezifischen Oberfläche ist hauptsächlich durch Unregelmäßigkeiten der Oberflächen der Partikeln bedingt. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche unter 700° C wird durch Oberflächendiffusion der Partikeln bewirkt, wobei die scheinbare Dichte sich kaum ändert. Dagegen erfolgt über 700° C eine Sinterung mit Abnahme der Zwischenräume zwischen den Partikeln, wodurch gleichzeitig die spez. Oberfläche ab- und die scheinbare Dichte zunimmt.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf Hann.)

Tompa, H.-Courfaulds Ltd. Res. Labor. Maidenhead, Berks. (Engl.), **Phasenbeziehungen in Lösungen von Hochpolymeren.** (Trans. Far. Soc. **45**, 1142, 1949).

Das Problem der Entmischung in ternären Flüssigkeitsgemischen wird mit den Methoden der Gibbsschen Thermodynamik im Anschluß an die detaillierten geometrischen Betrachtungen von van der Waals und Schreinemakers theoretisch behandelt. Die Methode beruht darauf, daß bei Voraussetzung eines nicht zu komplizierten Ansatzes für die chemischen Potentiale (und somit für die molare Gibbssche Freie Energie) die Gleichungen für den kritischen Entmischungspunkt explizit angegeben und algebraisch ausgewertet werden können. Der Verfasser führt die Berechnungen speziell für drei Fälle durch: 1. Lösungsmittel + Fällungsmittel + Hochpolymeres; 2. Lösungsmittel + 2 hochpolymere Homologe; 3. Lösungsmittel + 2 beliebige Hochpolymere. Als Ansätze werden die vereinfachten Flory-Huggins-schen Ausdrücke aus der statistischen Theorie entnommen. Durch die Berechnung der Lage der kritischen Punkte können die verschiedenen Typen von Entmischungsdiagrammen — auch solche mit 3 koexistenten flüssigen Phasen — als Folge der verschiedenen Größen der Wechselwirkungsparameter verstanden werden. Die Binodalkurven (Grenzkurven für das Entmischungsgebiet) werden durch ein numerisches Probierverfahren gefunden. Der Unterschied dieser Arbeit gegenüber zwei Abhandlungen von Scott über denselben Gegenstand besteht hauptsächlich darin, daß Scott einen allgemeineren Ansatz für die Gibbssche Freie Energie macht, dafür aber die Rechnungen nur für unendliche Kettenlänge zu Ende führen kann, während T. mit einem spezielleren Ansatz das gesamte Phasendiagramm für beliebige Polymerisationsgrade auswerten kann. Die Ergebnisse sind für die Probleme der fraktionierten Fällung hochpolymerer Substanzen von größter Wichtigkeit und befinden sich in prinzipieller Übereinstimmung mit den bisher auf diesem Gebiet ausgeführten Experimenten.

R. Haase (Marburg/L.)

Zellner, H., **Rechnen mit dem Dreiecksdiagramm. Schnellbestimmungen von Mischungen und Entmischungen im ternären Flüssigkeitssystem.** (Z. analyt. Chem. **129**, 372, 1949).

Es werden die (schon längere Zeit bekannten) Verfahren zur Bestimmung der Entmischungskurven in einem flüssigen Dreistoffssystem und ihre Anwendungen auf die Analyse von unbekannten ternären Gemischen sowie auf in der Praxis vorkommende Ausschüttelungsaufgaben beschrieben. Zitate sind nicht angegeben.

R. Haase (Marburg/L.)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Podzus, E., **Grundlagen und Gesetze der Zerkleinerung. II. Physikalische Vorgänge in Zerkleinerungsanlagen.** (Arch. Metallkde. **3**, 414, 1949)

Teil I, s. Koll.-Z. **113**, 142, 1949. Der Energieumsatz und der Nutzwirkungsgrad in Zerkleinerungsanlagen ist äußerst gering. 99% der Energie gehen verloren, was besonders für die mechanische Metallzerkleinerung von Bedeutung ist. An Einzelvorgängen in der Mahlanlage verdienen Einwirkung des Metalls auf die Wandung, Erzeugung der Teilchengestalt, Teilchenzusammenstoß, Wirbeleffekte und Energieverteilung besondere Hervorhebung. Der Anteil der Zerkleinerung durch direkten Schlag der Treiber auf das Aufgabegut ist verhältnismäßig gering; vielmehr erzeugen die Treiber in der Hauptsache nur die nötige Geschwindigkeit. Rasche Aufeinanderfolge der Zusammenstöße und Vermeidung toter Räume bedeuten Energieersparnis. In der „Wirbelmühle" spielen die Einflüsse der bewegten Gasfüllung eine wesentliche Rolle. Von den Treiberenden gehen Wirbelstraßen aus, die die notwendige Turbulenz erzeugen, wie überhaupt alles zu vermeiden ist, was die Ausbildung einer einzigen kreisenden Bewegung fördert. Die äußerst rasch auf-

einander folgenden Stöße erzeugen in den Teilchen starke elastische Schwingungen, u. U. sogar Ultraschallschwingungen, die die Zerteilung erleichtern.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Roberts, J. C. und K. Selby-Nottingham, **Die Trennung von aromatischen Aminen durch Verteilungs-Chromatographie.** I. Untersuchung über die N-Alkylierung von 3,5-Dinitroanilin. (J. chem. Soc. **1949**, 2785).

Bei der Alkylierung von 3,5-Dinitroanilin-Hydrobromid nach verschiedenen Methoden ergeben sich N-Alkyl- und NN-Dialkyl-Derivate von 3,5-Dinitroanilin, deren Trennung durch fraktionierte Kristallisation nicht möglich ist. Dagegen gelingt die Trennung auf Grund der verschiedenen Basizität der primären, sekundären und tertiären Basen durch ihre Verteilung zwischen einem stark sauren Substrat und einem nicht damit mischbaren Lösungsmittel nach der Methode der Verteilungschromatographie. Als ersteres dient eine Adsorptionsmischung von HCl oder H_2SO_4 (6 bis 25 n) mit „Supercel"-Kieselgur, als letzteres mit der verwendeten Säure gesättigtes Chloroform. Es wird eine Reihe von Trennungen beschrieben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Keston, A. S., S. Undenfriend und M. Levy, **Die analytische Bestimmung von organischen Verbindungen.** II. Aminosäuren durch Papierchromatographie und Indikatorentechnik. (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 748, 1950).

Es wird ausführlich beschrieben, wie die Hydrolysate von Proteinen unter Zuhilfenahme von radioaktiven Indikatoren papierchromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt werden können. Für die Durchführung genügen 0,2—1,0 mg Substanz. A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Whistler, R. L. u. D. F. Durso-Purdue, **Die chromatographische Trennung von Zuckern durch Aktivkohle.** (J. Amer. chem. Soc. **72**, 677, 1950).

Eine quantitative Trennung von Mono-, Di- und Trisacchariden, z.B. Glukose, Maltose und Raffinose, erfolgt chromatographisch mit Aktivkohle aus wäßrigen Lösungen, indem das Monosaccharid durch Wasser, das Disaccharid durch 5% Äthanol und das Trisaccharid durch 15% Äthanol vollständig eludiert wird. Die Trennung ist unabhängig von der Verdünnung und von der Gegenwart von Salzen.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Boody, H. u. H. I. Waterman-Delft, **Eine rasch durchzuführende Molekulardestillationsmethode zur Bestimmung des Polymerisationsgrades.** (Analytica chimica acta **3**, 405, 1949).

Die Methode beruht auf der fraktionierten Destillation kleiner Substanzmengen im Hochvakuum, die sich auf einem an einer Glasspirale hängenden Schälchen befinden, wobei die Zusammmenziehung der Spirale durch den Gewichtsverlust ein Maß der abdestillierten Gewichtsmenge ist. Die Erhitzung geschieht durch U-R-Bestrahlung, mit deren Intensität die Destillation geregelt wird. Als Beispiel für den Fall der Bestimmung des Polymerisationsgrades wird die Trennung eines Gemisches verschiedener Polymere angeführt, die bei der durch SO_2 katalysierten Polymerisation der Methylester ungesättigter Fettsäuren entstehen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

S. S. Urasowski und P. M. Tschetajew-Moskau, **Neue Variante der Kapillarmethode zur Messung geringer Veränderungen der Oberflächenspannung und ihre Anwendung.** (Kolloidny Shurnal **11**, 5, 359, 1949, russ.).

Die neue Variante der Kapillarmethode beruht auf der Messung der Kompensationsverschiebung, die für die Aufrechterhaltung des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare an einem im Sehfeld des Mikroskops streng fixierten Punkt erfordert. Als Kompensationsmechanismus dient eine mit dem Flüssigkeitsgefäß starr verbundene Mikrometerschraube. Die Methode eignet sich besonders für die genauen Messungen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung im engen Temperaturbereich. Zur Vermeidung des Hysteresefehlers bei Temperaturerniedrigung ist der Meniskus vor der Ablesung über den Fixpunkt zu heben und erst dann auf den Okularfaden einzustellen. Bei Verwendung einer gewöhnlichen Mikrometerschraube und eines Mikroskops mit 50-facher Vergrößerung wird mit der 0,01 mm-Kapillare die Genauigkeit ± 0,01% erreicht. Die nach dieser Methode ermittelten Werte für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Wasser und Monochloressigsäure zeigen gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Auf der Kurve von Monochloressigsäure treten bei 61,3°, 56,2° und 50,2° deutliche Knicke auf, die den Schmelzpunkten der monotropen Formen entsprechen. Die Methode eignet sich auch für kinetische Messungen in Lösungen und insbesondere für Bestimmungen der Strukturumwandlungspunkte in Flüssigkeiten.

Lebtag (Berlin)

Perry, E. S., W. H. Weber und B. F. Daubert-Laboratories of Destillation Products Rochester, N. J., **Dampfdrucke schwer verdampfbarer Flüssigkeiten.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 3720 und 3726, 1949).

Die Dampfdrucke schwerflüchtiger Substanzen werden mit dem sog. „Pendel-Tensimeter" von Hickman, Hecker und Embree gemessen. In der ersten Arbeit bestimmen die Autoren die Dampfdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur für 9 einfache und 10 gemischte Triglyzeride sowie 4 natürliche fette Öle. Die Verdampfungswärmen und die Konstanten der Dühringschen Regel werden errechnet. In der zweiten Arbeit geben P. und W. die gemessenen Dampfdruck-Temperatur-Kurven für 5 Phthalsäure-, 5 Sebazinsäure-, 1 Stearinsäure-, 1 Adipinsäure- und 1 Phosphorsäure-Ester sowie 2 technische Silikonöle an. Die Verdampfungswärmen aller dieser Substanzen sowie die Dühring-Konstanten für die Phthalate und Sebazinsäureester werden errechnet. Die Daten für die genannten Substanzen sind wegen ihrer Verwendung als Flüssigkeiten für Vakuumpumpen wichtig. Die Stoffe wurden z. T. durch Molekulardestillation gereinigt.

R. Haase (Marburg/L.)

Lacher, J. R., C. H. Walden und J. D. Park, **Die Viskosität flüssiger binärer Gemische.** Monofluordichlormethan und Azeton. (J. Amer-Chem. Soc. **71**, 3026, 1949).

Viskositäten und Dichten des binären Systems Monofluordichlormethan-Azeton werden bei 0°, —40° und —80° C über das gesamte Konzentrationsbereich gemessen. Die Resultate werden an Hand der Eyringschen Formel diskutiert. Die

Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie E_{vis}, Aktivierungsentropie ΔS^* und der Freien Energie der Aktivierung ΔF^* (die praktisch mit ΔG^* identisch ist) zeigen, daß E_{vis} und ΔS^* ungefähr an derselben Stelle ein Maximum haben und daß infolge von Kompensationen ΔF^* bedeutend weniger konzentrationsabhängig ist als die beiden erstgenannten Größen. Das Verhältnis $\Delta E_{vap}/E_{vis}$ (ΔE_{vap} = Verdampfungsenergie der Mischung) zeigt Konzentrationsabhängigkeit mit einem Minimum bei etwa x_{CHCl_2F} (Molenbruch) = 0,75. Die Kurve für die Volumenänderung je Mol Mischung zeigt als Funktion der Konzentration ein Maximum und ein Minimum (x_{CHCl_2F} = 0,75). Die zusätzliche Freie Enthalpie der Mischung ΔG^E (hier ΔF_m genannt) wird für verschiedene Konzentrationen errechnet, kann aber wegen des Fehlens von Gleichgewichtsmessungen nicht mit direkt ermittelten Werten verglichen werden. R. Haase (Marburg/Lahn)

Rittinghaus, F. W.-Physiol. Inst. Kiel, **Eine neue Diffusionsanordnung und Diffusionsanalysen an Gallerten.** (Biochem. Z. **320**, 146, 1950).

Die vom Autor vorgeschlagene Methode beruht auf der photoelektrischen Messung der Diffusion einer kolloiden Farbstoff- oder Hämoglobinlösung in 0,5 proz. Agar-Gel. Die Meßdauer beträgt durchschnittlich nur 30 Min. Die Vorteile der freien Diffusion scheinen erhalten zu bleiben, wenigstens war für Moleküle bis zur Größe des Hämoglobinmoleküls keine Viskositätserhöhung wohl aber eine Herabsetzung der störenden Turbulenz durch die Agargallerte zu beobachten. Die gefundenen Diffusionskonstanten stimmen mit den Werten anderer Untersucher gut überein.

H. E. Schultze (Marburg)

VII. Technische Kolloidforschung

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Smekal, A.-Frankfurt (Main)/Graz, **Verfahren zur Messung von Bruchfortpflanzungs-Geschwindigkeiten an Bruchflächen.** (Glastechn. Ber. **23**, 57, 1950).

Die direkte Messung von Bruchfortpflanzungs-Geschwindigkeiten ist wegen der geringen Dimensionen der Gebiete stofflicher Trennung (Größenordnung: Reichweite der Molekularkräfte) lichtoptisch nicht möglich. Man kann aber äußerst kurzwellige Ultraschallwellen (10^{10} Hz) zur Markierung der Ausbreitung des Bruchvorganges benutzen. [Wallnersche Linien[1])]. Man kann Eigenspannungsstellen an einer Staboberfläche so herstellen, daß der Bruch die Ultraschallwellen selbst zur Auslösung bringt. Der Zugbruch zylindrischer Glasstäbe setzt mit geringen Werten der Geschwindigkeit ein, die dann zunehmen und sich einem stationären Höchstwert nähern, der unabhängig von der äußeren Spannungsverteilung ist. Auch die glattesten Bruchflächen zeigen Sekundärbruchflächen. Die Geschwindigkeit des Sekundärbruches, der vom Glasinneren ausgeht, stimmt mit dem Höchstwert der Primärbruchgeschwindigkeit überein. Nach den bisherigen Untersuchungen ist der Endwert der Bruchfortpflanzungsgeschwindigkeit eine Stoffkonstante, die mit einer Genauigkeit von 2—3% bestimmt werden kann.

G. Haase (Frankfurt/Main)

[1]) Wallner, H., Z. Phys. **114**, 368 (1939).

Schardin, H.-Freiburg (Brsg.), **Ergebnisse der kinematographischen Untersuchung des Glasbruchvorganges. I. Teil.** (Glastechn. Ber. **23**, 1, 1950).

Die Arbeit bringt Serienaufnahmen von dem Ablauf der Spannungs- und Bruchausbreitung bei einer Stoßbeanspruchung von Glasplatten.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Schardin, H.-Freiburg (Brsg.), **Ergebnisse der kinematographischen Untersuchung des Glasbruchvorganges. II. Teil.** (Glastechn. Ber. **23**, 67, 1950).

Die Ergebnisse des I. Teiles der Arbeit werden ausführlich diskutiert. Bei dem Bruchvorgang findet man nach dem Anlaufen eine Geschwindigkeit von 1500 m/s. Über die physikalischen Gründe für die konstante Ausbreitungsgeschwindigkeit des Glasbruches herrscht noch nicht vollkommene Klarheit. Es wird auf die Vermutung von Smekal hingewiesen, daß eine Art Resonanz der Bruchausbreitung mit der Ausbreitung von Ultraschallwellen vorliegt, die eine gegenüber dem normalen Wert wegen ihrer hohen Frequenz beträchtlich verminderte Geschwindigkeit haben. Die Front eines laufenden Bruches enthält auf jeden Fall sehr wirksame Kerbstellen.

G. Haase (Frankfurt/Main)

d) Photographie

James, T. H.-Eastman Kodak, **Durch Waschen mit schwachen Halogensilberlösungsmitteln verursachte Verringerung der Entwickelbarkeit photographischer Emulsionen: Ein neuer Umkehreffekt.** (J. Coll. Sci. **4**, 561, 1949).

Photographische Halogensilberemulsionen, die vor dem Entwickeln in 2 proz. Natriumsulfitlösung gebadet werden, zeigen eine verringerte Entwickelbarkeit gegenüber ungewaschenen Emulsionen. Die durch die Entwicklung erhaltene maximale Schwärze nimmt mit der Dauer der Anwendung des Natriumsulfitvorbades ab. Außerdem zeigen die Gradationskurven dieser vorbehandelten Filme ausgeprägte Umkehr in höheren Dichten. Durch Zusatz von Laurylpyridinium-p-toluolsulfonat zum Natriumsulfitvorbad wird die Umkehrerscheinung beseitigt. Letztere wird jedoch nicht beeinflußt, wenn das Laurylpyridinium-p-toluolsulfonat nach dem Natriumsulfitbad und vor dem Entwickler angewendet wird. Eine Verringerung in der entwickelbaren maximalen Dichte wird ebenfalls durch Vorbäder von 0,3—1 normalen Ammoniaklösungen und mit 0,18 proz. Natriumthiosulfatlösungen erhalten. Mit der vorgenannten Ammoniaklösung tritt nur eine sehr schwache Umkehr, mit der Thiosulfatlösung eine starke Umkehr der Gradationskurven ein. Für diese Erscheinungen wird folgende Erklärung gegeben: Die Vorbäder isolieren die latenten Bilder von dem Halogensilberkorn, wodurch die Abnahme in den maximalen Dichten der entwickelten Gradationskurven erklärt wird. Der Umkehreffekt beruht darauf, daß die negative Ladung des Halogensilberkornes an den Stellen des latenten Bildes niedriger ist als in deren Umgebung, so daß die negativ geladenen Sulfit- bzw. Thiosulfationen hier bevorzugt angreifen und eine Isolierung des latenten Bildes proportional zu der Stärke desselben bewirken. Durch das Laurylpyri-

dinium-p-toluolsulfonat wird die negative Ladung des Kornes stark erniedrigt, so daß lokale Verschiedenheiten in der Ladung desselben ausgebügelt werden. Loleit (Leverkusen-Wiesdorf)

e) Färberei

Taylor, G. G.-Clayton Aniline Co. Ltd., **Theoretische und praktische Betrachtungen über Fluoreszenz, Lumineszenz und Phosphoreszenz.** (J. Soc. Dyers Col. **66**, 181, 1950).

Nach einem allgemeinen Überblick über die Erscheinungen der Fluoreszenz, Lumineszenz und Phosphoreszenz und ihre Benutzung (zur Beschriftung in verdunkelten Örtlichkeiten) wird die Wirkung und Anwendung der sog. optischen Bleichmittel bei Textilien besprochen.

Sippel (Freiburg/Br.)

g) Kautschukchemie

Naumann, E.-Bad Klosterlausnitz, **Die Silikone und das Isolierstoffideal.** (Elektrotechnik **3**, 373, 1949).

Die Silikone werden in Aufbau und Eigenschaften den beiden bisher voneinander unterschiedenen Kunststoffklassen der Silikate (Gläser, keramische Massen) und der Organika (Kunstharze, Folien, Filme) gegenübergestellt. Infolge der Mannigfaltigkeit der Aufbaumöglichkeiten können die Silikone in den verschiedensten Elastizitäts- und Viskositätsgraden, Aggregatzuständen und Eigenschaftskombinationen hergestellt werden. Ihre wasserabstoßenden Eigenschaften, die hohe Temperaturbeständigkeit, die relativ gute Wärmeleitfähigkeit und der geringe Temperaturkoeffizient sämtlicher Eigenschaften im Gebiet von —40° bis 250° C machen sie zu einer in vielen Anwendungen unübertroffenen Isolierstoffklasse für die Elektrotechnik und verwandte Gebiete. Durch Zusammenschluß aller wesentlichen Isolierstoffeigenschaften in einem Stoff kommen sie dem Isolierstoffideal am nächsten. Über die Verwendungsmöglichkeiten als Silikonharze, Silikongummi, Silikonöl und -fette, als wasserabweisende Filme wird ein kurzer Überblick gegeben.

F. Peters (Hagen)

h) Leim, Gelatine, Stärke

Tschernjak, R. u. A. Passynski-Moskau, **Deformation der gelösten Gelatinemoleküle bei Veränderung ihrer Ladung.** (Kolloid. Shurnal **10**, 245, 1948).

Die für die experimentelle Klärung der Beziehungen zwischen der Ladung und Konfiguration der Eiweißmoleküle erforderliche Bestimmung der Teilchenladung aus der Kurve der Säure-Lauge-Titration des Eiweißes und seines Molekulargewichts und die Bestimmung der Teilchenform aus den viskosimetrischen Messungen in verdünnten Eiweißlösungen von verschiedenen pH und Solvatationszahlen sind allein bei wäßriger Gelatinelösung möglich. Die viskosimetrischen Messungen erfolgen an der nach Loeb bis zu 0,03 % entaschten Photogelatine in 0,1 m-Pufferlösung und in ungepufferten Lösungen mit sehr geringem Gehalt an HCl und KOH. Die Korrektur zum Viskositätskoeffizienten für die Hydratation der Gelatineteilchen erfolgt nach den von Passynski (Kolloid-Shurnal **8**, 56, 1946) durch Messung der Komprimierbarkeit der Lösungen erhaltenen Zahlen. In Pufferlösungen beseitigt die Korrektur völlig die scheinbare Änderung der Teilchensymmetrie. Die mit pH sich ändernde Viskosität ist deshalb nur durch die Teilchenhydratation bedingt, und eine Deformation der Eiweißmoleküle findet bei der Ladungsänderung mit pH nicht statt. In ungepufferter Lösung verringert die Korrektur die Asymmetrieänderung, ohne sie zu beseitigen. Die Viskositätsänderung ist die Folge der Hydratation und Konfiguration. Die hohe Salzkonzentration der Pufferlösung setzt die elektrostatische Reaktion der an den Eiweißmolekülen adsorbierten Ladungen stark herab. In der ungepufferten Lösung führen sie zur Deformation, die etwa der 3. — 4. Wurzel aus der Zahl der Ladungen proportional ist.

Lebtag (Berlin)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Elöd, E. und H. G. Fröhlich-Badenweiler, **Beitrag zur Kenntnis des Feinbaues von Zellwolle und Kunstseide. — Die Geschwindigkeit der Farbaufnahme in Abhängigkeit von der Faserdichte.** (Mell. Textilber. **31**, 179, 1950).

Bei Hydratzellulose-Kunstfasern spielt die Verteilung der Dichte längs des Radius (der zylindrischen Faser) eine entscheidende Rolle sowohl hinsichtlich des Ausmaßes wie der Geschwindigkeit der Aufnahme von substantiven Farbstoffen. Es gelingt eine partielle (heterogene) Azetylierung der Faser in geringer Schichtdicke so durchzuführen, daß die in Zelluloseazetat verwandelte schlauchförmige Partie (mittels Chloroform/Methanol) abgelöst werden kann, woraufhin am Faser„rest" erneut eine Dichtebestimmung oder eine Untersuchung der Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme durchgeführt werden kann. Bei typischen „Mantelfasern" wird durch Ablösung der äußersten (besonders dichten) Schicht das Verhalten demjenigen mantelloser Fasern angenähert, sowohl was Geschwindigkeit wie Ausmaß der Farbstoffaufnahme angeht. Jedoch liegen die Unterschiede im färberischen Verhalten nicht allein in der Dichte der äußersten Randzone begründet; selbst wenn infolge der Abschälung die durchschnittliche Dichte ebenso groß geworden ist wie bei mantellosen Fasern, scheint immer noch ein Dichtegradient in der Rumpffaser vorhanden zu sein und sich auf das Verhalten bei der Anfärbung auszuwirken. Auch zwischen Menge der abgelösten Faseranteile und Quellung bzw. Alkalilöslichkeit des Faserrestes bestehen bei Mantelfasern einerseits und mantellosen Fasern anderseits charakteristische Zusammenhänge. Zwischen Quellung und Dichte einer Faserschicht besteht ein für die verschiedensten Naturfasern und Kunstfasern aus Zellulose einheitlich gültiger Zusammenhang.

Sippel (Freiburg/Br.)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben

Ssanin, P. I.-Moskau, **Die mechanischen Eigenschaften der synthetischen Schmieröle bei niederen Temperaturen.** (Doklady Akademii Nauk SSSR, **61**, 6, 1045, 1948, russ.).

Die Messung der Viskosität bis nahe dem Erstarrungspunkte bei der Scherspannung 10—500

Dyn/cm² und dem mittleren Geschwindigkeitsgradienten 100—10 000 Sek.$^{-1}$ (in einigen Fällen einige Tausend Dyn/cm² und entsprechend 0,1—4,0 Sek.$^{-1}$) ergab, daß im weiten Intervall bis 1—2° über dem Kristallisations- oder Erstarrungspunkt die individuellen Kohlenwasserstoffe sich wie normale Newtonsche Flüssigkeiten verhielten. Beim Fehlen der Kristallisation der bei tiefer Temperatur normalen Kohlenwasserstoffe trat eine rein viskose Erstarrung auf. Hier war die Viskosität in der Nähe des Erstarrungspunktes sehr hoch. Für die Kohlenwasserstoffe vom Molekulargewicht 160 und 200 konnte die Viskosität unterhalb der Kristallisationstemperatur gemessen werden. Eine Anomalie trat hier nicht auf. Die Gemische von Kohlenwasserstoffen derselben Struktur und einander nahen Molekulargewichtes zeigten in der Nähe des Erstarrungspunktes ebenfalls keine Anomalie der Viskosität. Gut gereinigte Fraktionen des Erdölparaffins und Erdölceresins zeigten keine Anomalie der Viskosität von +150° bis +54° bzw. +150° und 85°. Bei sehr tiefer Temperatur unbewegliche synthetische Öle zeigten bis zu den praktisch für die Viskositätsbestimmung zulässigen Temperaturen keine Anomalie. Sie besaßen keine statische Grenzscherspannung. Das Fehlen der Viskositätsanomalie bezieht sich auf die synthetischen Nichtkohlenwasserstoffe, wenn sie Gemische der gleichen Struktur und von wenig verschiedenem Molekulargewicht darstellen. Das Fehlen der Strukturbildung bei tiefer Temperatur erklärt die tiefe Erstarrungstemperatur der synthetischen Öle und macht sie für die Verwendung bei niederer Temperatur geeignet. Trotz des geringen Viskositätsindex bleiben die untersuchten synthetischen Öle bei niedrigeren Temperaturen beweglicher als die Mineralöle mit höherem Index. Bei der Herstellung der synthetischen Öle bleibt die Auffindung der Kohlenwasserstoffe mit niederer Kristallisationstemperatur und flacher Temperaturkurve der Viskosität die Hauptsache.

Lebtag (Berlin)

Waldmann, W. L.-Moskau, **Einfluß der Kühlgeschwindigkeit auf die Viskosität und thixotropen Eigenschaften der Schmieröle bei Tieftemperaturen.** (Kolloidny Shurnal, **11**, 3, 136, 1949, russ.).

Im Wolarowitsch-Rotationsviskosimeter wird nach der Methode der Hystereseschleife der Fließkurven der Einfluß der Kühlgeschwindigkeit auf die Viskosität und Thixotropie paraffinarmer (1—2%) und paraffinreicher (6%) Schmieröle bei einer Kühlgeschwindigkeit von 2—2,5° bzw. 0,17—0,41°/Minute bestimmt. Vor der Bestimmung wird die Probe 2 Stunden bei der Versuchstemperatur gehalten. Die Kühlgeschwindigkeit ist ohne Einfluß auf die Grenztemperatur, bei welcher das Öl thixotrop wird. Ihre Erhöhung steigert die Viskosität sowohl der paraffinarmen wie der paraffinreichen Öle, wobei die letzteren stärker darauf ansprechen. Am stärksten wird die Viskosität von der Steigerung der Kühlgeschwindigkeit im Gebiet der kleinen Geschwindigkeitsgradienten beeinflußt, wo die Öle die stärkste Thixotropie zeigen. Die Wirkung der Kühlgeschwindigkeit auf die Eigenschaften der Schmieröle, besonders der paraffinreichen, steigt mit fallender Versuchstemperatur. Der Viskositätsanstieg der paraffinhaltigen Öle bei erhöhter Kühlgeschwindigkeit ist durch die starke Vergrößerung der ausgeschiedenen Paraffinmikrokristalle bedingt.

Lebtag (Berlin)

m) Nahrungsmittelchemie

King, N.-Malmö, **Über den Entemulgierungsvorgang bei den Milchfettkügelchen.** (Milchwiss. **4**, 250, 1949).

Die mikroskopische Untersuchung von Milchpulvern. (Nederlands Melk- en Zuiveltjdschrift Juli/Sept. 1948).

Stabilität sterilisierter homogenisierter Sahne. (12. Internationaler Milchwirtschaftskongreß, Stockholm 1949), Sektion II.

Butterherstellung im kontinuierlichen Prozeß. (12. Internationaler Milchwirtschaftskongreß, Stockholm 1949), Sektion IIIa.

Physikalisch-chemische Betrachtung des kontinuierlichen Alfa-Buttergewinnungsverfahrens. 12. Internationaler Milchwirtschaftskongreß, Stockholm 1949, Sektion IIIa.

In der Emulsion „Milch" sind die Fettkügelchen vor dem Zusammenfließen durch eine Hülle geschützt, wobei die hydrophilen Gruppen der wäßrigen Phase, die hydrophoben dagegen der Fettphase zugerichtet sind. Zur Bereitung von Trinkmilch, Rahm, kondensierter Milch, Trockenmilch, Rahmeis und Schmelzkäse wird die Emulsion durch Homogenisieren verstärkt. Bei der Butterherstellung, der Butterschmalzbereitung, der Fettbestimmung der Milch wird dagegen durch Beseitigen der Schutzhülle eine Entemulgierung des Milchfettes herbeigeführt. Man erreicht dies durch Temperaturveränderungen nach oben oder unten, durch Konzentrieren der Fettphase, durch Trocknen, durch mechanische Wirkungen, durch Chemikalienzusatz oder durch biologische Mittel wie Enzymen oder Mikroorganismen. Beim Entstehen der Fettkügelchen in der Milchzelle umgeben sich diese mit oberflächenaktiven Stoffen wie Phosphatiden, Eiweißstoffen, Enzymen und anderen Protoplasmabestandteilen. Die Fettkügelchen werden mit Hilfe des Butteröles zu Klumpen verbunden. Dies wird aus ersteren durch Synärese abgeschieden. Durch Bildung einer neuen phosphatidarmen Hülle fließen die Kügelchen zu größeren Klumpen zusammen und bewirken das Aufrahmen. Bei 80 proz. Rahm tritt dann bei entsprechender Behandlung die Phasenumkehr auf. Auch Doppel- und Tri-Emulsionen wurden beobachtet. Die verschiedenen Theorien der Hüllenbildung werden ausführlich erörtert. Auch bei Walzenmilchpulver findet eine teilweise Entemulgierung statt, während das Zerstäubungspulver eine solche nicht zeigt. In ausgedehnten mikroskopischen Untersuchungen findet Verf. bei Walzenpulver große Mengen von Fett in Gestalt von Fettflecken und großen Klumpen auf der Milch, während bei Zerstäubungspulver nur geringe Mengen von Fett an der Milchoberfläche erkennbar waren. Bei der Milchfettbestimmung in Butyrometern wird die Hydrophobisierung der Fettkügelchenoberfläche durch Zusatz von Amyl- oder Butylalkohol erreicht. Bei sterilisiertem und homogenisiertem Rahm beobachtete man oftmals das Ausflocken in heißem Kaffee. Verantwortlich dafür sind hauptsächlich Kalzium- und Magnesium-Ionen einerseits und Phosphat- und Zitrat-Ionen andererseits. Druck und Temperatur bei der Homogenisierung, aber auch der Säuregrad und der Gerbstoffgehalt des Kaffees könnnen Ursache der Ausflockung sein. Diese kann verhindert werden, wenn man 5—10% Magermilch dem Rahm zusetzt, die durch Ionenaustauscher behandelt war. Noch wirksamer erwies sich aber ein Zusatz von 0,05% Dinatriumphosphat zum Rahm vor der Vorerhitzung und

Homogenisierung. Bei den kontinuierlichen Butterungsverfahren unterscheidet man die Schaumbutterungsverfahren, die Separierverfahren und die Butterschmalz-Emulgierungsverfahren. Im 2. Verfahren wird 25—30proz. Rahm auf 80% Fett konzentriert und dann durch Kühlen in Butter verwandelt. Anders ist es beim Butterschmalzverfahren, bei dem der Emulsionszustand des konzentrierten Rahmes erst aufgehoben wird und dann durch die Phasenumkehr die Butter entsteht. Das Separierverfahren stellt eine Folge von rheologischen Veränderungen dar. Die Deformierung der Fettkügelchen im 80 proz. Rahm ist als die erste Stufe bei der Alfa-Butterbildung zu betrachten. Die Phasenumkehr, die zwischen 12—18° C stattfindet, kann man mikroskopisch, durch Diffusionsversuche und durch die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten verfolgen. Durch die feine Wasserverteilung ist die Grenzfläche Plasma-Fett stark vergrößert, so daß das antioxydativ wirkende Lezithin in engere Berührung mit dem Butterfett kommt. Einzelheiten über den Entwicklungsgang der Alfabutter, die eine komplizierte Emulsion von Fettkügelchen und Plasmatröpfchen in freiem Fett darstellt, sind aus den Originalarbeiten zu entnehmen.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Bradshaw, R. C. A. und J. B. M. Coppock, British Baking Industries Res. Assoc. Chorlewood/Herts (Engl.). **Eine Einführung in die Mikrobackofentechnik in ihrer Anwendung zur Backforschung.** (J. Soc. chem. Ind. **68**, 234, 1949).

Beschreibung eines Mikrobackofens, der mit 18,6 Volt über einen Transformator betrieben und auf dem Mikroskoptisch befestigt wird. Temperaturregelung mittels Schiebewiderstandes und Messung durch Metallthermometer. Der Schmelzpunkt von Silbernitrat dient zu dessen Überprüfung. Die zu untersuchende Schicht auf dem Objektträger soll 5—7 μ dick sein. Um eine dünne Teigschicht zu erhalten, kann mit besonderer Vorrichtung Teig auf einem Deckglas durch Zentrifugalkraft verteilt werden. Zur Verbesserung der Mikroaufnahmen wird der Teig statt mit Wasser mit n/10 Jodlösung bereitet und mit Blaufilter aufgenommen. Die sehr undeutlich wiedergegebenen Bilder sollen die Teigveränderungen beim Backvorgang darstellen. Die Entemulgierung einer Öl-Wasser-Emulsion wurde beim Erhitzen auf 85° F. zeitlich verfolgt und durch Aufnahmen belegt.

B. Roßmann (Wiesbaden)

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate

Höfler, K., A. Toth u. M. Luhan-Wien, **Beruht die Fluorochromfärbung von Zellkernen auf Elektroadsorption an der Eiweißphase?** (Protoplasma **39**, 62, 1949). 17 S.

Für die rote Fluoreszenzfärbung toter Zellen mit Akridinorange wird der Deutung als Elektroadsorption zugestimmt (Auftreten bei Kernen bei dem als IEP zu verstehenden Schwellenwert p_H 3,1). Aber die grüne Fluoreszenz lebender Elemente wird auch unter dem IEP der Kerne gefunden, ist nicht mit $CaCl_2$ auswaschbar und wird mit chemischer Farbbindung zu deuten versucht. Die Umfärbung der Zellkerne durch Salzionen ist unabhängig von der Art der Abtötung der Kerne durch Alkohol oder Hitze; beim Abtöten mit 5% HCl wird der IEP bis unter p_H 1 herabgedrückt (wie ja seit 25 Jahren als Wirkung säurehaltiger Fixiermittel bekannt). Damit ist also fluoreszenzmikroskopisch eine Entscheidung zwischen Ionen- und chemischer Speicherung bzw. zwischen verschiedenen Nekroseformen möglich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

q) Kunststoffe

Schaefgen, J. R. und P. J. Flory-Akron, Ohio, **Vernetzte Polyamide.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 689, 1950).

Vier- bzw. achtkettige Polyamide der allgemeinen Formel $R\{\text{-CO[-NH(CH}_2)_5\text{CO-]}_y\text{OH}\}_b$ (b = 4 bzw. 8; Reaktionsprodukte aus ε-Caprolactam und z. B. 2,2,6,6-Tetra-(β-karboxyäthyl)-zyklohexanon) wurden durch stöchiometrisch entsprechende Mengen von Hexamethylendiamin quantitativ an den Karboxylendgruppen verknüpft. Diese „Vernetzung" unterscheidet sich von der des vulkanisierten Kautschuks, da sie nur an den Enden des ursprünglichen Makromoleküls eintritt. Der Aufbau dieser Netzstruktur kann ziemlich genau bestimmt werden. Die vernetzten Polyamide verhalten sich bei normaler Temperatur mechanisch wie lineare Polyamide, jedoch im Bereich der Schmelztemperatur der noch nicht vernetzten Polyamide (230—280°) wie Kautschuk; diese Eigenschaften sind reversibel. Lösungsmittel für lineare Polyamide, z. B. m-Kresol, quellen die vernetzten Polyamide nur. Diese Ergebnisse werden diskutiert und die Theorie der Kautschukelastizität zum Vergleich herangezogen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Kern, W., H. Jockusch und A. Wolfram-Farbwerke Hoechst, **Über den Einfluß von β-Chlorbutadien-Peroxyd auf die Polymerisation des β-Chlor-butadiens.** (Makromol. Chem. **4**, 213, 1950).

Die Verfasser zeigen, daß die durch Reduktionsmittel angeregte Emulsionspolymerisation von β-Chlorbutadien (Chloropren) bei 5° C eigentlich eine durch Redoxsysteme aktivierte Polymerisation darstellt: Chloroprenperoxyd wirkt als Oxydationsmittel; peroxydfreies Chloropren polymerisiert allein mit Reduktionsmitteln nicht. Der Polymerisationsverlauf wurde durch Temperaturmessungen (Polymerisationswärme) verfolgt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. Da dem Studierenden im allgemeinen wenig Zeit für das Praktikum zur Verfügung steht, wird er dieses auf sorgfältige Stoffauswahl Wert legende Buch gern zur Hand nehmen. Trotzdem ist das gesamte Gebiet so umfangreich, daß dem Experimentierenden die Auswahl der Versuche überlassen bleibt. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, mit einem theoretischen Überblick. Zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete sollen den Fortgeschrittenen über das Schulmäßige hinaus zu eigener Forschungsarbeit anregen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben erschien:

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

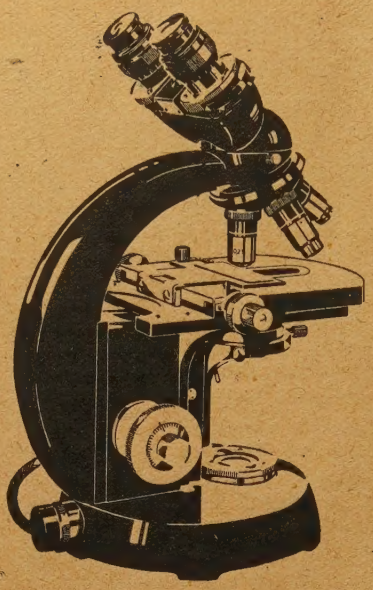
(Technische Fortschrittsberichte Band 51)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, 1950

Brosch.: DM 17,50 Ganzl.: DM 19,50

Der Verfasser berichtet in diesem Buch über die Fortschritte, die auf dem Gebiet der Kunstseide und Stapelfaser in dem Zeitraum der letzten 15 Jahre gemacht worden sind. Seine jahrzehntelange Erfahrung gestattet ihm, dem Leser einen gründlichen und klaren Überblick über die schnelle Entwicklung der Rohstoffverwertung sowie der Faserherstellung und -verwendung mit ihrem großen wirtschaftlichen Erfolg zu vermitteln.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT



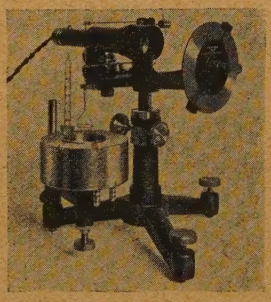
ZEISS WINKEL

STANDARD-MIKROSKOP

Neukonstruktion mit eingebauter Beleuchtung, tiefliegender Grob- und Feinbewegung, Präparatschutz und Ausbaumöglichkeit für alle mikroskopischen Arbeiten

Ausführliche Druckschriften auf Wunsch

R. WINKEL G·M·B·H — ZEISS WINKEL — GÖTTINGEN



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer

A. KRÜSS
Opt. Mech. Werkst.
Hamburg 39 a

Gesucht:

Kolloid-Zeitschrift
Bde. 16, 18, 47, 59, 81-83, 85, 86, 88, 91-95

sowie

Kolloid-Beihefte Bd. 7

Angebote sind zu richten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT